N 516523

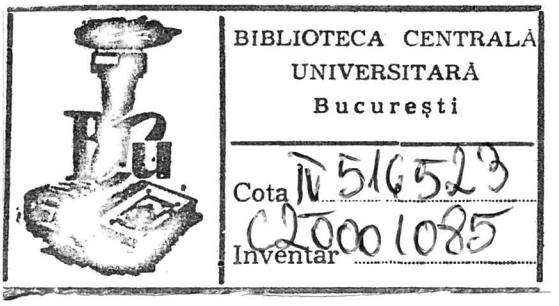
ANGELA KRIZA IOAN LAURENȚIU PRICOP

BAZELE CHIMIEI ANORGANICE

Probleme

Editura Universității din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro


BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota IV 516523
Inventar C2000 1085

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANGELA KRIZA ♦ IOAN LAURENȚIU PRICOP

BAZELE CHIMIEI ANORGANICE

Probleme

Editura Universității din București
– 1999 –

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREȘTI
COTA IV 516523
168
00

Referenți științifici: Prof. dr. DANA MARINESCU
Conf. dr. N. POPA

© Editura Universității din București
Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84

B.C.U. București
C20001085

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
KRIZA, ANGELA
Bazele chimiei anorganice: Probleme / Angela Kriza, Laurențiu Pricop. - București, Editura Universității din București, 1999
96 p.; 28 cm.
Bibliogr.
ISBN 973-575-354-5
I. Pricop, Laurențiu

546(075.8)(076)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PREFATA

"Bazele chimiei anorganice - Probleme" isi propune sa aprofundeze studierea aspectelor fenomenologice relevate de cursul de "Bazele chimiei anorganice" ce se adreseaza studentilor anului I ai facultatilor de chimie. Lucrarea este menita sa faciliteze asimilarea notiunilor teoretice derivate din tematica cursului, prin rezolvarea unor aplicatii ce presupun si efectuarea unor calcule, adesea laborioase.

Am cautat, pe alocuri, sa oferim si informatii suplimentare ce depasesc cadrul teoretic al cursului, dar pe care le consideram absolut necesare, ele avand un camp de aplicabilitate larg. In aceste situatii, problemele au fost precedate de explicatiile necesare.

Lucrarea cuprinde, pe langa enunturile problemelor, si rezolvarile acestora, astfel incat rezolvitorii sa aiba posibilitatea de autocontrol si, eventual, sa depaseasca dificultatile inerente ce apar pe parcursul abordarii problemelor.

Cu speranta ca am reusit imbinarea ideala intre "slova de foc si slova faurita", ca am oferit un ghid util in invatarea chimiei anorganice, mai ales ca dupa stiinta noastra a trecut destula vreme de cand o astfel de lucrare nu a mai fost elaborata, incredintam tiparului odata cu osteneala depusa si o farama din eternitatea nelinistii noastre de dascal.

Autorii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

1. Structura atomului. Radioactivitate	1
Rezolvari	33
2. Legatura chimica	10
A. Metoda legaturii de valenta	10
B. Metoda orbitalilor moleculari	13
C. Compusi ionici. Energia de retea	16
Rezolvari	45
3. Proprietatile moleculelor si ionilor	21
A. Proprietati electrice. Momente de dipol	21
B. Proprietati magnetice	24
C. Spectre moleculare	26
D. Solutii. Ioni in solutie	33
Rezolvari	64
Anexe	81
Bibliografie	91

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. STRUCTURA ATOMULUI. RADIOACTIVITATE

Descoperirea razelor catodice si a razelor canal a aratat faptul ca atomii sunt constituiti din particule incarcate pozitiv si particule incarcate negativ (electroni). Modul de repartitie a a cestor doua tipuri de particule in atomi a condus la elaborarea de modele atomice.

Primul model atomic apartine lui Thomson. Conform acestuia atomul este o sfera omogena indivizibila de electricitate pozitiva in interiorul careia se gasesc particule cu sarcina negativa in numar egal cu sacinile pozitive. Experienta lui Rutherford a modificat aceasta viziune. Faptul ca prin bombardarea unei folte de aur cu particule α cele mai multe dintre acestea trec nedeviate si doar putine sunt intoarse din drum, a condus la ideea ca sarcinile pozitive si masa atomului sunt concentrate intr-un anumit loc numit miez sau nucleu. Electronii graviteaza pe orbite circulare in jurul nucleului, forta centrifuga a acestora fiind echilibrata de forta de atractie coulombiana a nucleului.

Bohr tinand seama de teoria cuantica emisa de Planck, formuleaza doua postulate:

- electronul se misca pe anumite orbite stationare numite orbite permise. Sunt permise acele orbite pentru care momentul cinetic este un multiplu de numere intregi al constantei lui Planck;

- un electron efectueaza un salt de pe o orbita stationara pe alta absorbind sau cedand o cantitate de energie egala cu diferenta dintre energia celor doua orbite.

Conform primului postulat:

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \qquad (1)$$

unde n este numarul cuantic principal si ia valorile 1, 2, 3,..., n.

Conditia de echilibru, scrisa pentru electronul atomului de hidrogen, are urmatoarea expresie:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \qquad (2)$$

Cu ajutorul acestor relatii Bohr a calculat razele orbitelor permise:

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2} \qquad (3)$$

Relatia ce deriva din cea de a doua conditie de cuantificare este urmatoarea:

$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad (4)$$

unde E_1 si E_2 sunt energiile orbitelor intre care se efectueaza saltul, ν frecventa radiatiei emise sau absorbite, iar h constanta lui Planck.

Energia electronului in miscarea sa pe orbita este suma energiilor cinetica si potentiala.

$$E_c = \frac{mv^2}{2} \qquad (5)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_p = -\frac{e^2}{r} \qquad (6)$$

Din ecuatiile 4, 5 si 6 se poate deduce expresia lungimii de unda a radiatiei implicata in proces:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (7)$$

n_1 si n_2 fiind numerele cuantice ale orbitelor intre care se efectueaza saltul, iar fractia din fata parantezei fiind expresia constantei lui Rydberg, $R = 1{,}096.10^5\ cm^{-1}$.

1.1. O picatura de ulei electrizata, avand masa $m = 9.10^{-15}$ kg, se afla inttre armaturile unui condensator plan, situate orizontal la o distanta $d = 1$ cm una fata de cealalta. In lipsa campului electric picatura, sub actiunea propriei greutati, atinge o viteza limita $v_1 = 0{,}35$ mm/s. Aplicand o tensiune $U = 630$ V intre armaturile condensatorului, picatura incepe sa urce atingand o viteza limita $v_2 = 0{,}12$ mm/s. Sa se afle:

a) sarcina q a picaturii;

b) viteza limita v_3 cu care se deplaseaza picatura daca se inverseaza polaritatea tensiunii aplicate;

Se da $g = 10\ m/s^2$.

R: a) $q = 19{,}2.10^{-19}$ C; b) $v_3 = 0{,}82$ mm/s

1.2. Calculati energia cinetica, energia potentiala si energia totala a unui electron situat pe nivelul caracterizat de numarul cuantic principal *n*:

a) in cazul atomului de hidrogen;

b) in cazul unui ion hidrogenoid Z.

Se presupune cunoscuta valoarea primei raze Bohr, $r_o = 0{,}53$ Å si a sarcinii electrice elementare $e = 1{,}6.10^{-19}$ C.

1.3. Pentru care tranzitie a electronului din ionul hidrogenoid, caracterizat de $Z = 3$, se consuma mai multa energie: pentru tranzitia de pe $n = 1$ pe $n = 2$ sau de pe $n = 3$ pe $n = 4$?

R: In primul caz.

1.4. Un electron dintr-un ion hidrogenoid oarecare efectueaza un salt intre doua nivele energetice caracterizate de numerele cuantice n_4 si n_3 ($n_4 > n_3$), salt in urma caruia valoarea energiei sale potentiale creste de patru ori. Sa se afle valorile lui n_4 si n_3 stiind ca daca electronul ar mai fi efectuat un salt ajungand in starea fundamentala, energia sa potentiala ar mai fi crescut ca valoare de inca patru ori.

R: $n_3 = 2$; $n_4 = 4$

1.5. Care este lungimea de unda a celei de a treia linii din seria Lymann? Dar lungimea de unda a celei de a treia linii din seria Balmer?

Se dau: valoarea energiei cinetice a electronului atomului de hidrogen aflat in stare fundamentala, $E(c_o) = 13{,}6$ eV; $h = 6{,}63.10^{-34}$ J.s; $c = 3.10^8$ m/s.

R: $\lambda_1 = 0{,}98.10^{-7}$ m; $\lambda_2 = 4{,}35.10^{-7}$ m

1.6. In ionul He^+, energia electronului intr-o anumita stare stationara este de 6,04 eV. Care este raza ionului He^+?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se dau: $E(c_o) = 13,6$ eV; $r_o = 0,53$ Å

R: $r = 9,54.10^{-10}$ m.

1.7. Care este viteza minima cu care trebuie sa se miste un electron, pentru ca prin ciocnire cu un atom de hidrogen sa determine ionizarea acestuia? Se presupune ca electronul propriu al atomului de hidrogen se afla in stare fundamentala, iar prin ciocnire intreaga energie cinetica a electronului se transfera atomului.

Se dau: $E(c_o) = 13,6$ eV; $m(e^-) = 9,1.10^{-31}$ kg.

R: $v = 2,2.10^6$ m/s

1.8. a) Care este ordinul degenerarii nivelului $n = 4$ la atomul de hidrogen in teoria lui Sommerfeld? Care sunt componentii starilor degenerate?

b) Cate tranzitii ale electronului sunt posibile in atomii hidrogenoizi, intre nivelul $n = 4$ si $n = 3$, conform teoriei lui Bohr? Dar conform modelului lui Sommerfeld?

1.9. a. Calculati cantitatea minima de energie ce poate fi absorbita de un obiect iradiat cu lumina galbena, a carei lungime de unda are valoarea de 589 nm.

b. Un laser care emite energie luminoasa sub forma de pulsatii are o frecventa de $4,69.10^{14}$ s^{-1}. Energia fiecarei pulsatii este de $1,3.10^{-2}$ J. Cate cuante de energie luminoasa contine fiecare pulsatie?

Se dau: $h = 6,63.10^{-34}$ J.s si $c = 3.10^8$ m/s

R: a) $\Delta E = 3,37.10^{-19}$ J; b) $4,2.10^{16}$ cuante.

1.10. Ozonul din stratosfera protejeaza Pamantul de efectul distrugator al radiatiilor UV. Acest lucru se petrece prin absorbtia razelor UV, fapt care duce la aparitia unui proces de fotodisociere:

$$O_3(g) \rightarrow O_2(g) + O(g)$$

a) Calculati variatia de entalpie a acestei reactii.

b) Care este lungimea de unda maxima pe care trebuie sa o aiba un foton pentru a produce reactia de mai sus?

c) Carui domeniu spectral ii apartine lungimea de unda calculata anterior?

Se dau: $\Delta H_f^\circ O(g) = 247,5$ KJ/mol

$\Delta H_f^\circ O_2(g) = 0$ KJ/mol

$\Delta H_f^\circ O_3(g) = 142,3$ KJ/mol

$h = 6,63.10^{-34}$ J.s; $c = 3.10^8$ m/s

R: a) $\Delta H_f^\circ = 1,747.10^{-19}$ J/atom de O_3

b) $\lambda = 1,138.10^{-6}$ m

1.11. Comparati incertitudinea in ceea ce priveste viteza unui glont cu masa de 10 g si a unui electron, daca incertitudinea de localizare in fiecare caz este de 1 Å.

Se dau: $h = 6,63.10^{-34}$ J.s, $m(e^-) = 9,1.10^{-31}$ kg

R: $\Delta v = 5,3.10^{-23}$ m/s (pentru glont); $\Delta v = 5,8.10^5$ m/s (pentru electron)

1.12. Presupunand ca valoarea constantei lui Planck nu este $6,63.10^{-34}$ J.s, ci 4π, calculati:

a) incertitudinea pozitiei unei mingi de tenis cu masa $m = 142$ g, trimisa de un jucator cu o anumita viteza si a carei incertitudine de determinare este de 1 m/s;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) variatia de impuls per secunda a fotonilor primiti de Pamant de la Soare, stiind ca acestia au o lungime de unda medie de 500 nm si ca, intr-o secunda, Pamantul primeste un numar de 10^{35} fotoni. Comparati acest rezultat cu impulsul Pamantului si precizati cum ar fi afectat acesta. Se stie ca Pamantul are o masa egala cu 6.10^{24} kg, se roteste in jurul Soarelui timp de un an, iar distanta medie de la Pamant la Soare este de $149,5.10^6$ km.

R: a) $\Delta x = 7,04$ m; b) $P_{tot}/P_{pamant} = 1,47.10^{10}$

1.13. Sa presupunem ca numarul cuantic de spin ia valorile +1/2, 0, -1/2. De asemenea, stiind ca in situatia data se respecta atat principiul excluziunii cat si ordinea de completare cu electroni a orbitalilor, sa se afle:

a) care ar fi configuratia electronica a elementului cu Z = 10?

b) care ar fi numarul atomic al elementului cu cele mai asemanatoare proprietati fizice si chimice comparativ cu cel in care Z = 7?

1.14. Aplicand regulile de stabilire a configuratiei electronice determinati numarul de electroni necuplati din configuratiile urmatoarelor elemente: Ge (Z = 32); Ru (Z = 44); Ni 0(Z = 28); Eu (Z = 63). Reprezentati stratul exterior al fiecarui atom cu ajutorul schemelor lui Pauli.

R: Ge → $2e^-$ necuplati; Ru → $4e^-$ necuplati; Ni → $2e^-$ necuplati; Eu → $7e^-$ necuplati

1.15. Elementele Cu, Ag, Au si Cr, Mo prezinta aceeasi anomalie in constructia invelisurilor atomice determinata de regulile lui Hundt. In ce consta aceasta anomalie? Reprezentati configuratiile respective cu ajutorul schemelor lui Pauli.

1.16. Cu ajutorul regulilor lui Hundt, stabiliti care din elementele fiecarei perechi date mai jos pierde mai greu un electron prin ionizare: a) Be sau B; b) P sau S; c) Cu sau Zn; d) Pd sau Ag; e) Mn sau Cr. Motivati raspunsul.

R: a) Be; b) P; c) Zn; d) Pd; e) Mn.

1.17. Stabiliti care dintre speciile urmatoare contin in stratul de valenta subnivele semiocupate: Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}; As, As^{3+}; Mn, Mn^{2+}, Mn^{4+}; Cr, Cr^{3+}; Cu, Cu^+, Cu^{2+}.

1.18. Se da urmatorul sir de ioni: P^{3-}, Ag^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Sc^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Ru^{3+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}. Grupati ionii din acest sir in trei grupe: a) ioni cu strat exterior de 8 e^- (gaz rar); b) cu strat exterior de 18 e^-; c) cu subnivel semiocupat.

1.19. a) Un electron este situat pe un orbital *4f*. Prin ce valori ale numerelor cuantice n, l, m, s poate fi acesta caracterizat?

b) Dupa orbitalii de tip *f* ar trebui sa urmeze orbitalii *g*. Pentru ce valoare a lui n ar aparea primul set de astfel de orbitali? Ce valoare a lui l ii caracterizeaza? Cati orbitali de tip *g* ar putea exista? Daca n = 7, precizati valorile numerelor cuantice n, l, m, s ce ar caracteriza electronii care populeaza integral orbitalii *g*.

1.20. Precizati simbolul de stare fundamentala al urmatoarelor elemente: Al, O, Cl, Ti, Ti^{2+}, Cr, Cr^{3+}, Cu, Cu^{2+}, Zn, Zn^{2+}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.21. Folosind metoda lui Slater ordonati in sensul cresterii caracterului electropozitiv urmatoarele trei elemente: Na, Cr, Cu.

R: Cu < Cr < Na

Experimentul efectuat de Rutherford, in care o foita de aur a fost bombardata cu particule α (nuclee de heliu) a relevat ideea unui model nuclear al atomului. Rutherford a constatat ca cele mai multe particule trec nedeviate prin foita de aur in timp ce restul, foarte putine la numar, sunt deviate sub unghiuri mari. Explicatia plauzibila a unui astfel de fenomen este aceea a concentrarii masei si sarcinii pozitive a atomului intr-un volum foarte mic, in timp ce cea mai mare parte a volumului atomic este ocupata de electroni. Acest experiment a permis si o prima evaluare a razei nucleare. Valoarea estimata a fost de 10^{-12}-10^{-13} cm sau aproximativ 0,1% din valoarea razei atomice. O apreciere mai exacta a acestei valori s-a realizat prin bombardare cu neutroni. S-a ajuns la concluzia ca raza nucleara poate fi calculata cu ajutorul relatiei de mai jos:

$$R = R_o A^{1/3}$$

unde R = raza nucleara, A = numarul de masa, iar R_o = $1,33.10^{-13}$ cm si este o constanta caracteristica tuturor nucleelor atomice.

O serie de experimente au furnizat informatii si despre forma nucleelor. Anumite nuclee atomice, ca de exemplu $^{1}_{1}H$, $^{4}_{2}He$, $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{40}_{20}Ca$, $^{58}_{28}Ni$ si $^{208}_{82}Pb$ sunt sferice. Alte nuclee, cu valori ale numerelor atomice apropiate de cele enumerate mai sus, sunt de asemenea de forma sferica. Celelalte nuclee au o forma sferoidala, usor alungita.

1.22. Diametrul atomului de heliu este de 2,65 Å. Sa se calculeze diametrul nucleului atomului $^{4}_{2}He$ si procentajul din volumul atomului respectiv ocupat de nucleu.

R: D = $4,23.10^{-13}$ cm; x = 4.10^{-13}%

Un factor important care ne ajuta sa apreciem gradul de stabilitate al unui nucleu este raportul dintre numarul de neutroni si numarul de protoni (n:p). Pentru elementele cu Z mic valoarea acestui raport este apropiata de 1. Acest fapt se explica prin aceea ca, in cazul elementelor grele, este necesar un numar mare de neutroni pentru stabilizarea nucleelor respective, rolul lor fiind acela de a contracara repulsiile puternice dintre protoni. Urmatoarele doua reguli empirice sunt foarte utile pentru a aprecia stabilitatea nucleara:

1. Nucleele avand valori ale lui Z egale cu numere pare sunt mult mai stabile decat cele cu Z impar. De exemplu, xenonul (Z = 54) are noua izotopi stabili, in timp de iodul (Z = 53) numai unul.

2. Atomii cu numar par de nucleoni (deci protoni + neutroni) sunt, in general, mai stabili decat cei care poseda numar impar de nucleoni.

In cazul in care raportul n:p este supraunitar, coborarea valorii acestuia catre 1 si deci stabilizarea nucleelor respective se produce prin emisie β^{-}. Acest proces are ca efect simultan descresterea numarului de neutroni si cresterea numarului de protoni:

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e$$

Daca raportul n:p este subunitar stabilizarea nucleelor se va realiza prin emisie de pozitroni:

$$^{38}_{19}K \rightarrow {}^{38}_{18}Ar + {}^{0}_{+1}e$$

Stabilizarea nucleelor caracterizate de valori mari ale lui Z se realizeaza prin emisie α. Acest proces este specific, aproape fara exceptie, izotopilor ce au valori ale lui A mai mari de 200.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.23. Pentru fiecare din perechile de elemente enumerate mai jos alegeti pe cel care are cei mai stabili izotopi. Argumentati!

a) Co sau Ni;

b) F sau Se;

c) Ag sau Cd.

1.24. a) Pasii succesivi in dezintegrarea artificiala a elementului $^{210}_{86}Rn$ sunt: dezintegrarea α, captura K, dezintegrare β^+. Precizati ce atom rezulta in urma acestui proces si scrieti reactiile care au loc.

b) Cate dezintegrari α si β^- sunt necesare pentru a putea obtine din $^{238}_{92}U$, $^{206}_{82}Pb$?

R: a. $^{206}_{82}Pb$; b. 8α si $6\beta^-$.

1.25. Precizati cele mai probabile moduri de dezintegrare pentru nucleele instabile mentionate mai jos si, de asemenea, scrieti reactiile de descompunere: a - $^{3}_{1}H$; b - $^{6}_{4}Be$; c - $^{12}_{7}N$; d - $^{144}_{55}Cs$; e - $^{97}_{40}Zr$; f - $^{19}_{8}O$.

Natura energiei nucleare de legatura, adica a acelei forte uriase ce asigura stabilitatea nucleara nu este bine cunoscuta, dar valoarea ei se poate calcula cu destula usurinta. Calculul se bazeaza pe abaterile de la legea conservarii masei constatate in cazul reactiilor nucleare. Conform teoriei relativitatii formulate de Einstein, atunci cand energia unui sistem sufera o variatie ΔE (exprimata in ergi) are loc si o variatie Δm a masei acestuia (exprimata in grame), cele doua marimi fiind legate prin relatia:

$$\Delta E = \Delta m.c^2$$

unde c este viteza luminii. De exemplu, pentru reactia de mai jos,

$$^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}He$$

are loc o diminuare a masei totale de

$$7,01600 + 1,00782 - 2.4,00260 = 0,01862 \text{ u.a.m.}$$

Stiind valoarea unei u.a.m. = $1,66.10^{-24}$ g, se poate calcula cu usurinta energia degajata in urma unei astfel de reactii.

In mod similar, masa nucleului unui atom ar trebui sa fie suma maselor protonilor si neutronilor constituienti. Daca atomul contine Z protoni si N neutroni, atunci:

$$M = 1,00782.Z + 1,00866.N$$

unde 1,00782 si 1,00866 u.a.m. sunt masele de repaus ale unui proton si, respectiv, unui neutron. In realitate se constata o diferenta intre valoarea calculata si cea determinata experimental, diferenta care se numeste defect de masa. Folosind relatia lui Einstein se calculeaza energia nucleara de legatura.

Energia nucleara de legatura per nucleon se poate afla impartind energia totala de legatura la numarul de masa A. Aceste valori au fost calculate pentru toate elementele. S-a ajuns la concluzia ca cele mai mari valori, si deci cele mai stabile nuclee, sunt cele care au numerele de masa cuprinse intre 40 si 85. Nucleele grele sunt mai putin stabile, la fel ca si nucleele usoare. Acest din urma fapt explica posibilitatea de producere a fuziunii nucleare, adica reunirea unor nuclee de masa usoara pentru a da un nucleu de masa mijlocie, procesul fiind puternic exoterm.

Din cei aproximativ 2000 de izotopi cunoscuti numai 284 sunt stabili. Ceilalti sufera procese de dezintegrare nucleara, adica emisie de energie sau alte particule mai mici pana la obtinerea unui izotop stabil, moment in care procesul inceteaza.

S-a constatat ca nucleele care au numar de protoni Z sau numar de neutroni egal cu unul din numerele 2, 8, 20, 28, 50, 82 sau 126, numite "numere magice", au o stabilitate si o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

abundenta sporita. Anumite proprietati nucleare sufera salturi la nucleele care au Z sau N egal cu unul dintre numerele magice. Acest fapt a sugerat ideea unui model in paturi al nucleului, in care nucleonii ocupa anumite niveluri energetice bine definite. Nucleele atomice dublu magice, la care atat Z cat si N sunt numere magice, au o stabilitate deosebita.

1.26. a) Calculati raza nucleara pentru izotopul $^{16}_{8}O$.

b) Presupunand ca nucleul are forma sferica, calculati densitatea sa, exprimand-o in g/cm^3.

c) Determinati valoarea energiei nucleare de legatura pentru atomul mentionat anterior.

Se dau: A = 15,9994 u.a.m.; m(e^-) = $5,486.10^{-4}$ u.a.m.; masa unui neutron, m(n) = 1,008665 u.a.m.; masa unui proton, m(p) = 1,007825 u.a.m.; c = 3.10^8 m/s.

R: a. R = $3,35.10^{-13}$ cm; b. $\rho = 1,69.10^{14}$ g/cm^3; c. $E_l = 1,23.10^{10}$ KJ/mol

1.27. 1) Pentru fiecare din perechile de izotopi mentionate aratati care este cel mai stabil: a) $^{6}_{3}Li$ sau $^{9}_{3}Li$; b) $^{22}_{11}Na$ sau $^{25}_{11}Na$; c) $^{48}_{20}Ca$ sau $^{48}_{21}Sc$; d) $^{16}_{8}O$ sau $^{17}_{8}O$.

2) Stiind ca la punctul (d) masele nucleelor atomice sunt 15,9950 u.a.m. si respectiv 16,99913 u.a.m. sustineti-va alegerea prin calcul.

Se dau: m(p) = 1,007825 u.a.m.; m(n) = 1,008665 u.a.m.; 1 u.a.m. = $1,6606.10^{-27}$ u.a.m.; c = 3.10^8 m/s.

1.28. Calculati valoarea energiei nucleare de legatura per nucleon, exprimata in J/nucleon, pentru urmatorii atomi: $^{7}_{3}Li$, $^{4}_{2}He$, $^{11}_{7}N$, $^{35}_{17}Cl$, $^{56}_{26}Fe$, $^{127}_{53}I$, $^{209}_{83}Bi$. Se dau valorile maselor nucleare ale elementelor respective: M(Li) = 7,01600 u.a.m.; M(He) = 4,00260 u.a.m.; M(N) = 14,00670 u.a.m.; M(Cl) = 34,95952 u.a.m.; M(Fe) = 55,84700 u.a.m.; M(I) = 126,90040 u.a.m.; M(Bi) = 208,98040 u.a.m. De asemenea, se presupun cunoscute masele unui proton si unui neutron: m(p) = 1,007825 u.a.m.; m(n) = 1,008665 u.a.m.; 1 u.a.m. = $1,6606.10^{-27}$ kg; c = 3.10^8 m/s. Comparati rezultatele si comentati.

1.29. Constanta de dezintegrare pentru emisia β^- a elementului $^{14}_{6}C$, cu obtinerea izotopului $^{14}_{7}N$, este de $1,244.10^{-4}$ ani^{-1}. Calculati $\tau_{1/2}$ pentru $^{14}_{6}C$, ca si timpul in care 75% din numarul initial de atomi $^{14}_{6}C$ se dezintegreaza.

R: $\tau_{1/2}$ = 5570 ani; τ = 11141 ani

1.30. Cate grame de $^{7}_{4}Be$ mai raman dintr-o proba de 0,1 g, in urma unui proces de dezintegrare cu durata de 30 de zile, daca timpul de injumatatire este de 53 de zile?

R: 0,0677 g

1.31. Izotopul $^{18}_{9}F$ se dezintegreaza conform reactiei de mai jos:

$$^{18}_{9}F \rightarrow {}^{18}_{8}O + {}^{0}_{+1}e$$

Viteza de dezintegrare este astfel incat 10% din cantitatea initiala de $^{18}_{9}F$ mai ramane dupa 369 minute de la inceperea procesului.

a) Care este constanta de dezintegrare pentru $^{18}_{9}F$?

b) Care este timpul de injumatatire al acestui izotop?

R: a) $\lambda = 6,24.10^{-3}$ min^{-1}; b) $\tau_{1/2}$ = 111 minute

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.32. Radiul emite particule α avand energii de 4,795 MeV si, respectiv, 4,611 MeV. Care este lungimea de unda a radiatiei γ ce insoteste o astfel de dezintegrare?

Se dau: $h = 6{,}63.10^{-34}$ J.s; $c = 3.10^{8}$ m/s.

R: $\lambda = 0{,}06756$ Å

O marime de mare importanta practica este activitatea unei surse radioactive. Ea se defineste ca numarul de dezintegrari produse in unitatea de timp si se noteaza cu A.

Unitatea de masura a activitatii in S.I. este Becquerel-ul (Bq). In practica insa, se foloseste foarte des o alta unitate de masura, Curie-ul (Ci)

$$1Ci = 3{,}7 .10^{10} \text{ dezintegrari/sec}$$

Din legea dezintegrarii radioactive rezulta:

$$A = \lambda n$$

unde λ este constanta dezintegrarii radioactive, iar n - numarul de atomi dezintegrabili. Aceasta relatie se poate constitui intr-o definitie alternativa a activitatii.

1.33. Sursa radioactiva A are la un moment dat o activitate de doua ori mai mare decat sursa B. Stiind ca timpul de injumatatire al sursei B, τ_B, este de doua ori mai mare decat timpul de injumatatire τ_A al sursei A, sa se determine timpul dupa care raportul activitatilor celor doua surse se inverseaza.

R: $\tau = 4\tau_A$

O aplicatie interesanta a chimiei nucleare este datarea radiometrica, metoda ce permite aflarea varstei anumitor obiecte, plante sau animale. De exemplu, geologii utilizeaza $^{40}_{19}K$ pentru determinarea varstei rocilor. Acest izotop instabil, cu un timp de injumatatire de $1{,}3.10^{9}$ ani, se gaseste in procent foarte mic in potasiul obisnuit. El se descompune in doua feluri: 89% formeaza ^{40}Ca prin dezintegrare β, iar 11% da nastere la ^{40}Ar prin captura electronica. Izotopul ^{40}Ca nu este util scopului propus, intrucat este un constituient al foarte multor roci. Daca se presupune ca rocile in stare topita nu contin ^{40}Ar la solidificare, inseamna ca masurarea ^{40}Ar existent in roci, ca si a izotopului ^{40}K ramas, permite calcularea timpului scurs de la formarea rocilor respective.

Una din cele mai utilizate metode de datare utilizeaza ^{14}C. In straturile superioare ale atmosferei are loc reaactia:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

care mentine constanta cantitatea de $^{14}_{6}C$. Timpul de viata al izotopului mentionat este de 5570 ani. El se dezintegreaza prin emisie β si este asimilat de plante in procesul de fotosinteza. De aici se transmite si in alte organisme. Cata vreme organismul este in viata nivelul de radioactivitate al ^{14}C este constant si egal cu 15,3±0,1 dezintegrari per minut per gram carbon. Cand organismul moare, asimilarea $^{14}_{6}C$ inceteaza si radioactivitatea descreste. Prin masurarea nivelului de radioactivitate existent in momentul masuratorii se poate calcula timpul scurs de la moartea organismului respectiv.

1.34. Sa se determine varsta unui obiect din lemn, stiindu-se faptul ca activitatea izotopului $^{14}_{6}C$ din aceasta mostra are valoarea de 11,7 dezintegrari per minut per gram de carbon. Se cunoaste activitatea izotopului $^{14}_{6}C$ dintr-un organism viu, $A_o = 15{,}3$ dez/min.g.

R: $\tau = 2160$ ani

1.35. Pentru a determina volumul de sange al unui animal fara a-l ucide, o proba de 1 ml solutie apoasa continand tritiu este injectata in sangele animalului. Activitatea probei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

injectate este de $1,8.10^6$ dez/sec. Dupa un timp suficient de mare, in care se produce amestecarea completa a probei cu sangele animalului, se extrage o proba de 2 ml din sangele acestuia, iar activitatea sa se gaseste a avea valoarea de $1,2.10^4$ dez/sec. Calculati volumul sangelui animalului.

R: V = 300 ml

1.36. Presupunand ca limita practica pana la care se poate utiliza tehnica de datare cu radiocarbon este de 1 dez/min.g, care este cel mai vechi obiect a carui varsta sa poata fi dedusa cu ajutorul acerstui procedeu?

Se stie ca $\tau_{1/2}$ pentru $^{14}_{6}C$ este de 5730 ani, iar activitatea carbonului din plantele aflate in viata este de 15,3 dez/min.g.

R: τ = 22600 ani

1.37. O roca contine 0,257 mg Pb, cu A = 206, la fiecare miligram de ^{238}U. Timpul de injumatatire in cazul dezintegrarii ^{238}U la ^{206}Pb este de $4,5.10^9$ ani. O proba dintr-un minereu contine 50 mg ^{238}U si 14 mg ^{206}Pb. Care este varsta minereului?

R: $\tau = 1,9.10^9$ ani

1.38. Prin efectuarea unui experiment se urmareste sa se determine daca plantele acvatice absorb ioni iodura din apa. Iodul, avand timpul de injumatatire de 8,1 zile, a fost adaugat in urme, sub forma de ioni iodura, intr-un recipient ce contine plante acvatice. Activitatea initiala a unei probe de 1 ml de apa este de 89 dez/min. Dupa 32 de zile, nivelul activitatii unei probe avand acelasi volum, este de 5,7 dez/min. Au absorbit plantele ioni iodura din apa?

R: Nu

1.39. Reactia globala care se petrece in Soare si care furnizeaza energia acestuia este:

$$4(^1_1H) \rightarrow {}^4_2He + 2^0_1e$$

S-a estimat ca aceasta energie are valoarea de 3.10^{22} KJ/sec.

a) Cati moli de atomi de hidrogen sunt necesari pentru a produce, intr-o secunda, aceasta energie?

b) De ce desfasurarea acestei reactii necesita temperaturi de 10^6-10^7 K?

Se da 1 u.a.m. = $1,6606.10^{-27}$ kg

R: $4,83.10^{13}$ moli

1.40. a) Daca prin fisiunea unui singur nucleu de $^{235}_{92}U$ se elibereaza o cantitate de energie egala cu $3,2.10^{-11}$ J, sa se afle cata energie se produce in urma fisionarii unui gram de $^{235}_{92}U$.

b) Stiind ca o bomba atomica de dimensiuni reduse este echivalenta cu 20000 tone TNT si ca o tona de TNT elibereaza o energie egala cu 4.10^9 J, sa se afle masa critica de $^{235}_{92}U$ care trebuie sa intre in constitutia unei astfel de bombe.

R: a) $8,2.10^{10}$ J; b) 1 kg

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. LEGATURA CHIMICA

A. Metoda legaturii de valenta

Legatura chimica poate fi interpretata cu ajutorul mecanicii cuantice, pe baza ecuatiei lui Schrodinger scrisa pentru un sistem de mai multi orbitali care interactioneaza cuantic. Ecuatiile functiilor de unda moleculare (Ψ_{mol}) rezultate sunt practic imposibil de rezolvat. Pentru a obtine functiile proprii se recurge la aproximari. Dintre numeroasele metode de aproximare, audienta mai mare are MOM (metoda orbitalilor moleculari), o metoda variationala in care functiile de unda ale orbitalilor moleculari (OM) se obtin prin insumarea algebrica a functiilor orbitalilor atomici. Aceasta metoda de calcul a functiei de unda moleculare este cunoscuta sub denumirea de "metoda combinarii lineare a orbitalilor atomici" (LCAO - dupa denumirea in limba engleza).

Coeficientii functiilor de unda a orbitalelor atomice, care se considera parametrii, desemneaza cota de contributie a fiecarei functii orbitale atomice la functia moleculara.

$$\Psi_{Mol} = C_1\Psi_I \pm C_2\Psi_{II}$$

In MOM, se considera ca la formarea moleculei, orbitalii atomici se deformeaza si se contopesc, formand orbitali moleculari extinsi pe toate nucleele care alcatuiesc molecula.

O alta metoda de aproximare, care utilizeaza tot metoda LCAO, este metoda legaturii de valenta (MLV) numita si metoda perechilor de electroni sau metoda legaturilor localizate. Se considera ca legatura chimica se realizeaza prin suprapunerea orbitalilor atomici nedeformati si cuplarea spinilor electronici de la cei doi atomi. Astfel, densitatea norului electronic in spatiul internuclear creste realizandu-se legatura dintre cele doua nuclee. MLV ofera posibilitatea interpretarii unor proprietati ale moleculelor, reprezentand legaturile chimice prin suprapunerea OA.

2.1. Reprezentati conform MLV formarea urmatoarelor legaturi: a) σ(1s-1s); b) σ1s $2p_y$); c) $\sigma(2p_y\ 2p_y)$; d) $\sigma(d_{x^2-y^2}\ p_y)$; e) $\sigma(d_{z^2}\ d_{z^2})$; f) $\pi(p_z\ p_z)$; g) $\pi(d_{yz}\ d_{yz})$.

2.2. Prin ciocnirea a doi atomi, orbitalii din stratul de valenta au ajuns in pozitiile reciproce din figura urmatoare:

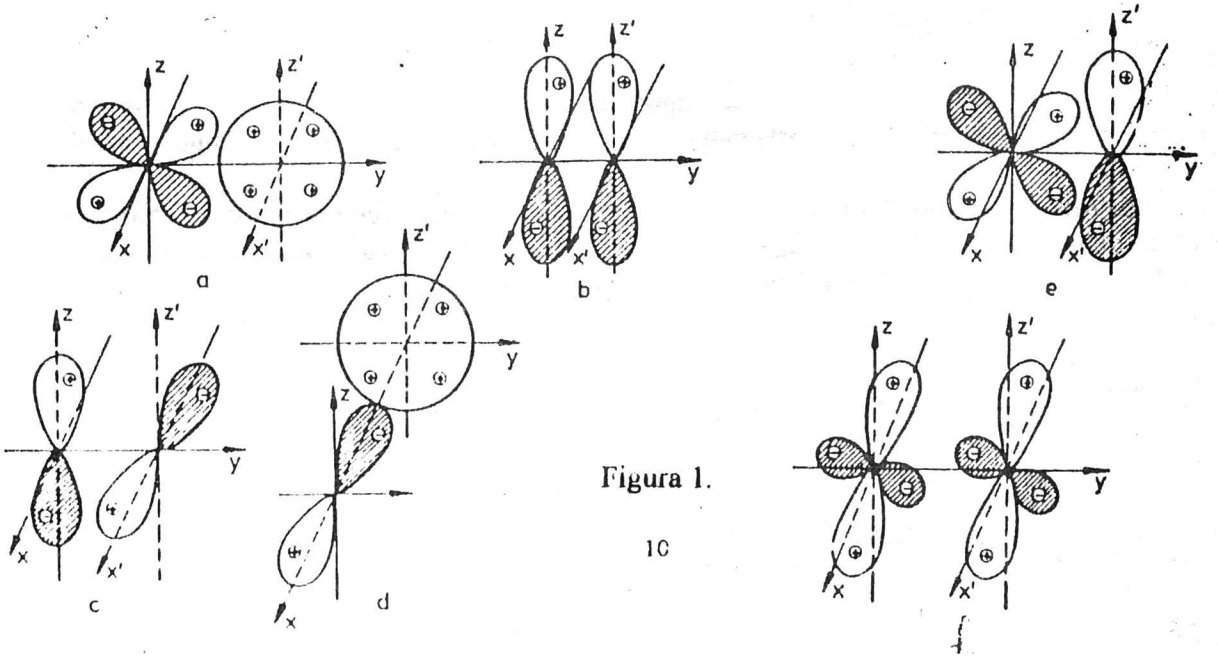


Figura 1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In care din aceste pozitii nu este posibila formarea legaturilor si de ce?

2.3. Luand in considerare configuratiile atomilor H, Cl, N, S, Ar si simetria orbitalilor de valenta, stabiliti care dintre acestia nu pot realiza in stare fundamentala legaturi multiple π_{p-p} si de ce.

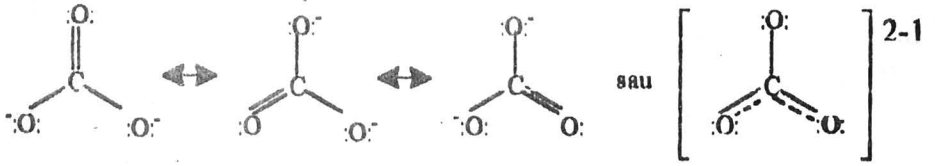
2.4. Stabiliti care dintre moleculele urmatoare:

a) H_2S, CO_2, PH_3, SO_2, CS_2, CCl_4, NF_3, CO contin legaturi π_{p-p};

b) H_2S, PH_3, CS_2 CO_2 au un aranjament unghiular; care este valoarea unghiului de valenta.

2.5. *Unele legaturi π nu pot fi localizate la doua nuclee, ele apartinand concomitent mai multor sau tuturor nucleelor ce compun molecula. Aceste legaturi se numesc "legaturi π delocalizate".*

De exemplu, in cazul anionului CO_3^{2-} dubla legatura:



I *II* *III* *IV*

nu poate fi considerata ca fiind localizata, deoarece exista date experimentale care dovedesc ca toate cele trei legaturi carbon-oxigen sunt echivalente, deci legatura π se repartizeaza uniform pe cele trei legaturi σ, adica fiecarei legaturi σ ii revine cate o treime legatura π.

In MLV asemenea situatii se reprezinta prin structurile limita I-III sau prin structura IV. Primele trei structuri reprezinta stari fictive sau stari limita ale repartitiilor posibile ale electronilor in anionul carbonat. Altfel spus, molecula nu are nici una din cele trei structuri limita, ci una intermediara intre acestea, care nu se poate scrie din lipsa de semne. Asemenea molecule se numesc hibrizi de rezonanta sau mezomeri iar structura lor se reprezinta ca o rezonanta (↔) intre mai multe structuri limita.

Se indica mai jos o serie de specii moleculare care contin legaturi π: a) NO_3^-; b) C_2H_4; c) SO_2; d) O_3, e) H_2SO_3; f) NO_2^-. In care dintre aceste specii legatura π este delocalizata? Scrieti pentru aceste specii structurile limita.

2.6. Multiplicitatea legaturii influenteaza distanta internucleara *r* pentru ca fiecare legatura π determina scurtarea acestei distante.

Determinati cu aproximatie lungimea legaturii C-C in benzen stiind ca lungimea legaturii C-C in etan este $1,54.10^{-10}$ m, in etena este $1,32.10^{-10}$ m iar in acetilena este $1,21.10^{-10}$ m, calculand, in prealabil, multiplicitatea legaturii C-C in benzen.
Pentru comparatie se da valoarea experimentala a distantei C-C in benzen = $1,40.10^{-10}$ m.

2.7. *Formarea legaturii se explica in MLV prin cuplarea spinilor electronilor de la doi atomi. Cand atomii nu poseda sau poseda prea putini electroni necuplati in stare fundamentala se presupune conform MLV, ca in momentul formarii legaturii, atomul poate trece intr-o stare excitata, cu cresterea numarului de electroni necuplati. Aceasta presupune combinarea lineara a mai multor orbitali din stratul de valenta al atomului cu formarea unui numar de orbitali cu energie egala (degenerati) ocupati cu cate un electron (cu spini*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

paraleli) sau cu perechi de electroni. Acesti orbitali se numesc "orbitali hibridizati" (hibrizi) si se noteaza O.H.

Stiind ca atomul de Be are in stratul de valenta doi electroni cuplati, cum se explica formarea legaturilor in $BeCl_2$? Reprezentati schematic variatia energiei orbitalilor la formarea legaturii prin O.H.

2.8. Cum explicati faptul ca borul, desi are in stratul de valenta un singur electron necuplat, poate forma trei legaturi covalente? Reprezentati schematic modificarile energetice si geometrice ale orbitalilor exteriori ai borului cand acesta formeaza trei legaturi covalente.

2.9. Reprezentati diagramele energiei relative a OA ai carbonului in cele trei tipuri de hibridizare precum si orientarea in spatiu a OH.

2.10. Raspundeti prin da sau nu la urmatoarele intrebari si dati exemple pentru fiecare caz posibil:

a) Pot exista OH ocupati cu perechi de electroni neparticipanti la legatura?

b) Pot coexista in acelasi strat (de valenta) al atomilor, orbitali atomici hibridizati si orbitali atomici nehibridizati?

c) Pot forma legaturi π orbitalii hibridizati rezultati prin combinarea orbitalilor *s* cu orbitali *p*?

d) Se pot combina pentru a forma OH orbitali atomici cu densitati electronice diferite, respectiv orbitali cu o pereche de electroni cuplati, orbitali cu un electron si orbitali liberi de electroni?

2.11. Iodul, care in stare fundamentala are numai un singur electron necuplat, formeaza o heptafluorura (IF_7), iar telurul, vecin cu el in perioada, care in stare fundamentala are doi electroni neocupati, formeaza o hexafluorura (TeF_6). Explicati acest lucru. Reprezentati configuratiile celor doua fluoruri.

2.12. Recunoasteti tipul de hibridizare al OA in urmatoarele specii moleculare, cunoscand structura geometrica a moleculei determinata experimental (trecuta in paranteza).

a) P in PH_4^+ (tetraedrica)
b) Te in $Te(OH)_6$ (octaedrica)
c) As in AsF_5 (bipiramida pentagonala)
d) C in CCl_4 (tetraedrica)
e) S in SF_6 (octaedrica)
f) B in BF_3 (plana)
g) Si in H_4SiO_4 (tetraedrica)
h) I in IF_7 (bipiramida pentagonala)

2.13. Apa si hidrogenul sulfurat sunt doua hidruri cu aceeasi formula moleculara, EH_2. Cu toate acestea unghiul de valenta HOH determinat experimental este 104,5° pe cand HSH este 92°.

a) De ce este diferita valoarea unghiului de valenta?

b) Calculati distanta H-H in apa si in hidrogenul sulfurat precum si distanta H-H in cazul in care in apa unghiul ar fi tot de 92° ca la hidrogenul sulfurat.

Se da: $d_{O-H} = 0,96.10^{-10}$ m si $d_{S-H} = 1,33.10^{-10}$ m. Comentati cauzele comportarii diferite a oxigenului si sulfului in cele doua hidruri.

2.14. Reprezentati configuratia electronica a atomilor in combinatiile lor: a) S in SF_6; b) S in SCl_4; c) P in PF_5; d) P in PH_4^+; e) I in IF_7; f) Xe in XeF_6; g) Xe in XeF_4.

Exemplu de rezolvare: N in NH_4^+: $[He](sp^3)^8$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

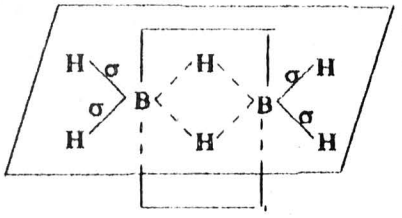
2.15. Determinati degenerescenta orbitalilor hibrizi pentru fiecare caz din urmatoarele tipuri de hibridizare: a) sp^3d; b) sp^3; c) sp^3d^2; d) sp^2, e) sp^3d^3; f) sp.

Stabiliti atomii caror substante din sirul urmator corespund fiecarui tip de hibridizare: S in SF_6; S in SO_3; Cl in ClO_4^-, I in IF_7; N in NO_3^-, N in NH_4^+; P in PCl_5, C in HCO_3^-; C in HCN; Ge in $GeCl_4$, B in BH_4^-, B in BO_3^{3-} si Be in $BeCl_2$.

2.16. Dupa realizarea legaturilor σ, in numeroase cazuri mai raman disponibili in stratul de valenta al atomilor, electroni necuplati sau perechi de electroni neparticipanti la legaturi σ. Analizati modul in care se aranjeaza perechile de electroni care nu participa la formarea legaturilor, in stratul de valenta al atomului central pentru urmatoarele specii moleculare: a) $F_3B{:}NH_3$; b) CO_3^{2-}; c) HCN; d) NO

2.17. *Exista combinatii in care unii din atomii componenti nu dobandesc configuratii de octet. Astfel de combinatii se numesc deficitare in electroni. Ele se stabilizeaza dimerizandu-se, polimerizandu-se, aditionand compusi care poseda perechi de electroni neparticipanti sau formand legaturi π.*

Dimerizarea si polimerizarea se realizeaza prin legaturi σ delocalizate,numite "punti", in care trei sau mai multe nuclee sunt legate printr-o singura pereche de electroni. Asemenea legaturi in care numarul electronilor de legatura este mai mic decat numarul legaturilor ce trebuiesc realizate se numesc legaturi tricentrice sau policentrice. Un astfel de exemplu este diboranul.



Molecula de diboran

Recunoasteti din speciile moleculare date mai jos pe cele care sunt deficitare in electroni si deci contin legaturi σ delocalizate tricentrice (punti de hidrogen sau de alti atomi): a) $(BeH_2)_n$; b) Al_2Cl_6; c) N_2H_4; d) Ga_2Br_6; e) $(BeCl_2)_n$; f) P_2H_4; g) $(AlH_3)_n$; h) $(CN)_2$.

2.18. *Moleculele deficitare in electroni realizeaza legaturi coordinative cu specii moleculare sau atomice care au perechi de electroni neparticipanti formand aducti sau ioni complecsi.*

In sirul de specii moleculare dat mai jos, recunoasteti combinatiile deficitare in electroni, stabilizate prin formare de legaturi coordinative: a) BH_4^+; b) PH_4^+; c) $GaI_3{:}NH_3$; d) AlH_4^-; e) PF_6^-; f) $AlCl_4^-$.

B. Metoda orbitalilor moleculari

Metoda oribitalilor moleculari (MOM) este una dintre metodele de aproximare cel mai des folosite. MOM considera ca o legatura se realizeaza prin contopirea orbitalilor atomici (OA) de valenta de la cei doi atomi care se unesc, indifrent daca sunt sau nu populati cu electroni. Prin contopirea a doi OA iau nastere doi OM, unul de energie mai joasa (mai stabil) numit orbital molecular de legatura sau liant (OML) si unul de energie mai ridicata (mai instabil) numit orbital molecular de legatura sau antiliant (OMA). Functiile de unda moleculare pentru cei doi OM se calculeaza prin LCAO (ca si la MLV), deci prin insumarea algebrica a functiilor de unda orbitale atomice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru OML → $\psi_{mol} = c_a\psi_a + c_b\psi_b + \ldots$

pentru OMA → $\psi^*_{mol} = c_a\psi_a - c_b\psi_b + \ldots$

Distributia densitatii electronice in jurul nucleelor se determina din patratul functiei de unda moleculare:

$$\psi^2_{mol} = (c_a\psi_a + c_b\psi_b)^2 \qquad \psi^{*2}_{mol} = (c_a\psi_a - c_b\psi_b)^2$$

Distributia radiala a ψ_{mol} si ψ^*_{mol} sunt prezentate in figura de mai jos(a si c), iar a ψ^2_{mol} si ψ^{2*}_{mol} in aceeasi figura (b si d) si indica prezenta la OMA existenta unui plan nodal (PN): $\psi_{mol} = 0$ cand $c_a\psi_a = c_b\psi_b$ si functia moleculara se anuleaza. Rezulta o distributie diferita a densitatii de probabilitate in cei doi orbitali, OMH (b) si OMA (d).

O asemenea distributie se regaseste si la OM cu simetrie mai complicata. Intotdeauna OMA contin planuri nodale. Numarul PN din OMA este mai mare cu o unitate fata de numarul PN din OML.

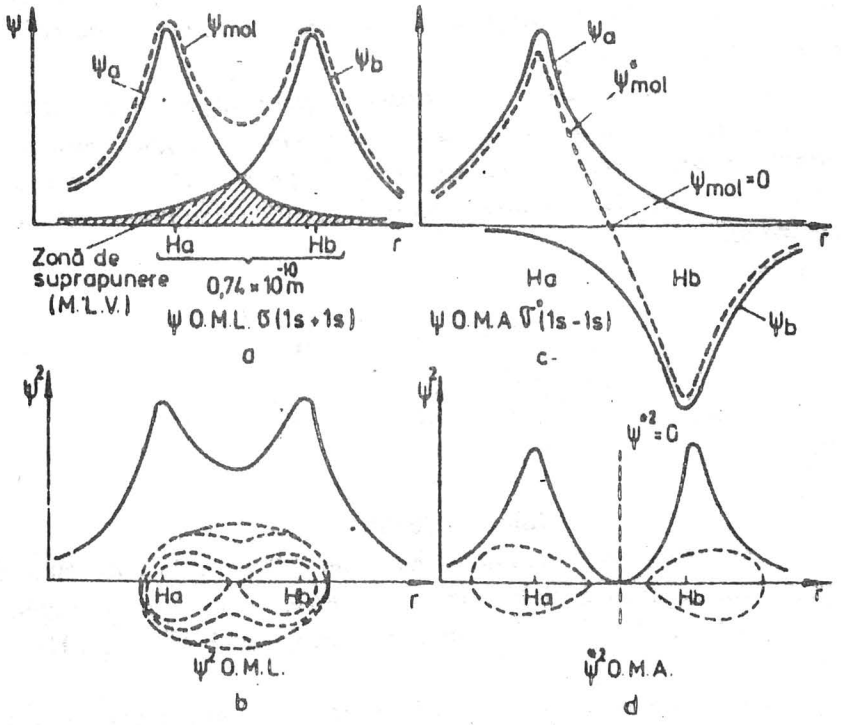


Figura 2. Distributia radiala a lui ψ_{mol} (a); ψ^*_{mol} (b); ψ^2_{mol} (c) si ψ^{2*}_{mol} (d)

Orbitalii moleculari difera prin simetria lor de orbitalii atomici din care provin si sunt caracterizati de un numar cuantic orbital (secundar) diferit, care se noteaza λ. Numarul cuantic orbital molecular λ poate lua valori de la 0 la n-1(ca si l), dar practic ia valori de la 0 la 3 si anume:

cand $\lambda = 0$ - OM se noteaza cu σ

cand $\lambda = 1$ - OM se noteaza cu π

cand $\lambda = 2$ - OM se noteaza cu δ

cand $\lambda = 3$ - OM se noteaza cu φ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

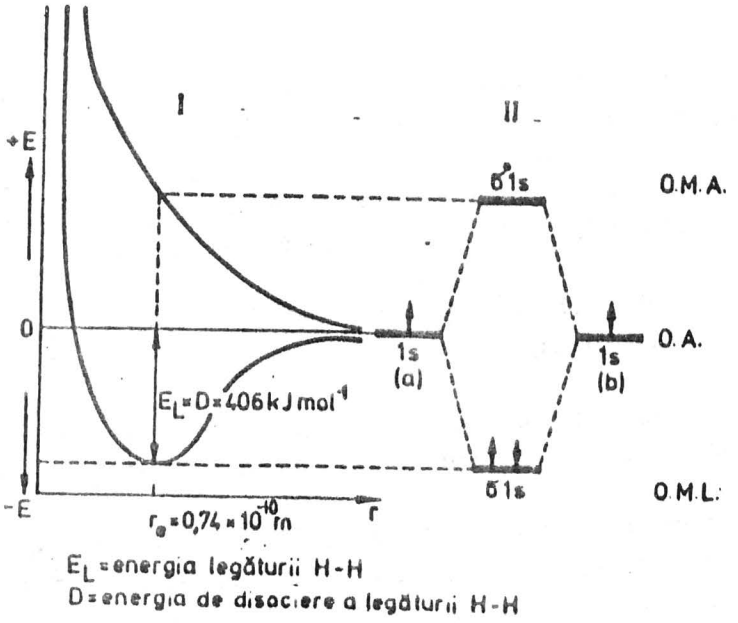


Figura 3. Diagrama variatiei energiei la formarea moleculei H_2 din 2H (I) si energia relativa a OM formati (II)

Cele patru tipuri de orbitali difera intre ele prin forma (geometria) lor, care la randul ei depinde de modul in care se contopesc OA. Daca se contopesc doi OA de tip **s** *(sferici) sau doi orbitali cu simetrie mai complicata (*p, d sau f*) participa la formarea OM numai un singur lob. In toate cazurile se formeaza OM de tip* σ *caracterizati prin* $\lambda = 0$. *Daca insa se contopesc cate doi lobi de la OA de tip* p, d sau f *se formeaza OA de tip* π, *caracterizati prin numarul cuantic* $\lambda = 1$. *Daca se contopesc cate patru lobi de la orbitalii atomici de tip* **d** *sau* **f** *se formeaza OM de tip* δ *caracterizati prin* $\lambda = 2$. *Daca se contopesc toti orbitalii de tip* **f** *se formeaza OM de tip* φ *caracterizati prin* $\lambda = 3$.

Numarul OM care se formeaza este egal cu numarul OA de la care provin. In toate cazurile se formeaza mai intai OM de tip σ, *iar daca mai sunt disponibili si alti orbitali se formeaza in ordine: OM de tip* π, *OM de tip* δ, *OM de tip* φ.

2.19. Alcatuiti un tabel cu toate tipurile de OM prognozati a fi posibili conform MOM dupa urmatorul model: simbol, valoarea numarului cuantic orbital molecular λ care-i caracterizeaza din punct de vedere al geometriei, numarul lobilor cu care participa OA si notati observatiile.

2.20. Reprezentati conform MOM distributia densitatii de probabilitate maxima in OM adica forma OML si OMA rezultati prin contopirea urmatorilor OA: a) 2s cu 2s; b) 2s cu $2p_y$; c) $2p_y$ cu $2p_y$; d) $2p_z$ cu $2p_z$ (cu ambii lobi); e) $2p_y$ cu $3d(x^2-y^2)$ (cu cate un lob); f) $3d_{xz}$ cu $3p_x$ (cu cate doi lobi); g) $3d(x^2-y^2)$ cu $3d(x^2-y^2)$ (cu cate un lob).

2.21. Conform MOM legaturile σ se pot realiza si cu OH. Reprezentati OM σ bicentrici rezultati prin contopirea a doi OH *sp* cu cate un orbital: a) *1s*; b) *2p* (de-a lungul axei Oy).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.22. Doi atomi care au format o legatura $\sigma(p_y\text{-}p_y)$ mai pot forma inca o legatura: a) $\pi(p_x\text{-}p_z)$; b) $\sigma(p_x\text{-}p_x)$; c) $\pi(p_z\text{-}p_z)$? Reprezentati si argumentati fiecare caz in parte.

2.23. Prin contopirea OA *d* pot rezulta mai multe tipuri de OM in functie de orientarea reciproca a lobilor OA. Reprezentati conform MOM toate tipurile de OM care rezulta prin contopirea a doi orbitali *3d* ce la doi atomi. Cati OM rezulta in total?

2.24. Reprezentati schematic prin MLV si MOM orbitalii care rezulta la formarea legaturilor in molecula de $HgCl_2$.

2.25. Determinati prin calcul daca se pot forma urmatoarele specii moleculare: molecula diatomica de heliu (He_2); cationul moleculei de heliu (He_2^+) si molecula HeH.

2.26. In cationul moleculei de hidrogen, H_2^+, distanta dintre protoni este $1{,}06.10^{-10}$ m. Determinati: a) in care din urmatoarele specii moleculared H_2, H_2^-, H_2^{2-} distanta nucleara este aceeasi si de ce?; b) care dintre speciile de la punctul (a) nu poate avea o existenta reala?

2.27. Moleculele N_2 si CO sunt diatomice, izoelectronice. Dovediti cu ajutorul diagramelor OM ca ambele molecule contin cate o tripla legatura.

2.28. Se stie ca in MOM se considera ca OA aflati in campul mai multor nuclee se contopesc intre ei formand OM bi- sau policentrici, dupa numarul nucleelor participante, indiferent daca sunt sau nu ocupati cu electroni. Ocuparea cu electroni se face dupa aceleasi reguli ca si la orbitalii atomici. Reprezentati configuratia electronica a OM in moleculele diatomice homonucleare ale elementelor perioadei a doua: Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Ne_2 si popularea lor cu electroni:

a) calculati pentru fiecare caz ordinul de legatura (OL) si determinati care molecule nu pot avea o existenta reala;

b) apreciati care este molecula cea mai stabila;

c) stabiliti care molecule sunt paramagnetice;

d) stabiliti care molecule prin ionizare devin mai stabile.

2.29. Determinati cum variaza distanta internucleara si stabilitatea speciilor moleculare din urmatorul proces de ionizare succesiva:

$$O_2^{2-} \xrightarrow{-e^-} O_2^- \xrightarrow{-e^-} O_2 \xrightarrow{-e^-} O_2^+ \xrightarrow{-e^-} O_2^{2+}$$

C. Compusi ionici. Energia de retea

Transformarea atomilor neutri in ioni monovalenti prin transfer de electroni este insotita de schimb de energie. Se consuma energie pentru formarea cationului (energie de ionizare, E_i). Se degaja energie (in multe cazuri se absoarbe) la formarea anionului (afinitatea pentru electroni, A).

2.30. Determinati in cazul halogenurilor alcaline perechea anion-cation, formata prin transfer de electroni, cu degajare de energie, pe baza valorilor energiilor de ionizare si afinitatii pentru electron din anexele 2 si 3. Extrageti aceste valori. Ce concluzie generala se poate desprinde?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.31. La ce distanta trebuie sa se apropie un atom de cesiu si un atom de clor pentru ca transferul electronului de la cesiu la clor si respectiv formarea clorurii de cesiu sa fie posibila stiind ca E_i pentru Cs este 3,89 eV iar A pentru Cl este 3,61 eV? De cate ori este mai mare aceasta distanta decat raza anionului Cl^- ($r(Cl^-) = 1,81$ A)

R: $51,4.10^{-10}$ m; 28,4 ori

2.32. La ce distanta trebuie sa se apropie un atom de sodiu si un atom de clor pentru ca transferul electronului de la sodiu la clor si respectiv formarea clorurii de sodiu sa fie posibila stiind ca E_i pentru Na este 5,138 eV, iar A pentru Cl este 3,61 eV? De cate ori este mai mare aceasta distanta fata de raza ionului Cl^- ($r(Cl^-) = 1,81$ A).

R: $9,4.10^{-10}$ m; 5,19 ori

2.33. *In stare solida, substantele ionice formeaza retele cristaline in care ionii de semn contrar alterneaza,fiecare ion fiind inconjurat de un anumit numar de ioni de semn contrar. Taria interactiunilor dintre ionii care compun reteaua cristalina se masoara prin energia de retea, care reprezinta energia degajata la formarea unui mol de cristale ionice din ionii aflati in stare gazoasa. Pentru a calcula cu exactitate cat mai mare energia de retea, trebuie sa se tina cont de toate interactiunile. Astfel, de exemplu, in cazul clorurii de sodiu, care cristalizeaza intr-o retea cubica cu fete centrate, fiecare ion de un anumit semn (de exemplu un ion pozitiv de Na^+) este inconjurat de sase ioni de semn contrar (sase anioni clorura, Cl^-) situati la distanta r. In a doua vecinatate se afla 12 ioni pozitivi Na^+, situati la distanta $2^{1/2}r$. A treia vecinatate, la distanta $3^{1/2}r$, contine opt anioni clorura urmati de sase ioni de acelasi semn, situati la distanta $4^{1/2}r = 2r$ etc. Suma acestor energii de interactiune este: $-(1/4\pi\varepsilon_o)[(6e^2/r)+(12e^2/2^{1/2}r)-(8e^2/3^{1/2}r)+(6e^2/2r)] = -Ae^2/4\pi\varepsilon_o r$. Aceasta suma reprezinta energia de retea, U. Pentru un mol de substanta $U = -Nae^2/4\pi\varepsilon_o r$, unde N - numarul lui Avogadro, A - constanta lui Madelung, care tine seama de interactiunile atractive si repulsive de natura electrostatica si este caracteristica pentru fiecare tip de retea. Pentru NaCl, A = 1,74756 si pentru CsCl, A = 1,76267. Max Born a introdus inca o corelatie, care tine cont de repulsiile necoulombiene, care scad cu distanta, dar in mod variabil, de la o retea la alta.Acestea se exprima prin termenul B/r^n, in care B este o constanta, iar n este o putere ce indica cu cat descreste energia de interactiune repulsiva cu distanta in retea. Pentru NaCl, n = 8,70 si pentru CsCl, n = 11. Ea se determina experimental prin masuratori de compresibilitate a retelei. Relatia de mai sus devine: $U = -(NAe^2/4\pi\varepsilon_o)+(B/r^n)$. Constanta B se elimina, daca se calculeaza energia pentru distanta de echilibru. In acest caz, energia de interactiune este minima si derivata in raport cu distanta de echilibru este zero $dU/dr = Nae^2z^2/r^2 - nB/r^{n+1} = 0$. Introducand in relatia de mai sus si dand factor comun, rezulta pentru energia de retea, la distanta de echilibru (U_e), valoarea $U = U_e = -(Nae^2z^2/4\pi\varepsilon_o r)(1-1/n)$.*

Descrieti tipul de retea in care cristalizeaza NaCl si CsCl.

Folosind formula lui Born-Lande:

a) calculati energia de retea pentru clorura de sodiu si clorura de cesiu pentru distante de echilibru dintre ioni in stare solida de $2,8.10^{-12}$ m si respectiv $3,56.10^{-10}$ m si stiind ca pentru

NaCl	A = 1,747	n = 8,70
CsCl	A = 1,763	n = 11

b) stabiliti in care din aceste doua substante energia de retea este mai mare si de ce;

c) care dintre cele doua cloruri au temperatura de topire mai inalta;

d) incercati sa trageti concluzii generale.

BIBLIOTE...

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.34. Raza cationului si raza anionului influenteaza taria "legaturilor" interionice deci energia de retea si proprietatile care depind de aceasta.

. Demonstrati prin calcul, pe cazul fluorurii de litiu si fluorurii de magneziu influenta sarcinii cationului asupra tariei legaturilor din retea, cunoscand distantele interionice de echilibru pentru LiF de $2,31.10^{-10}$ m si pentru MgF_2 de $3,08.10^{-10}$ m, constanta lui Madelung pentru LiF: 1,746 si pentru MgF_2: 4,816, coeficientul n = 7 pentru ambele retele. Care dintre cele doua fluoruri are temperatura de topire mai inalta? Explicati de ce.

2.35. Taria legaturii dintre ionii unui cristal depinde de raza ionilor, sarcina lor si polarizare.

Calculati energia de retea pentru clorurile metalelor alcaline si comentati influenta razei cationului asupra tariei legaturii in retelele cristaline respective. Datele necesare sunt date in tabelul urmator:

	Distante interionice de echilibru, r, in $m.10^{-10}$	A	n
LiCl	2,57	1,747	7
NaCl	2,81	1,748	8,16
KCl	3,14	1,750	9
RbCl	3,29	1,755	9,5
CsCl	3,56	1,76	10,5

2.36. Calculati entalpiile de formare pentru clorurile metalelor alcaline si verificati daca raza cationului influenteaza aceste valori in acelasi mod ca si valorile energiilor de retea. (Vezi variatia energiilor de retea in problema 2.34).

Se dau:

	Li	Na	K	Rb	Cs
ΔH°_{subl} (M) (in $KJ.mol^{-1}$)	163,3	108,8	82,9	79,1	78,8
E_i (in eV)	5,39	5,138	4,339	4,176	3,893

$A(Cl) = -3,78$ eV

$D(Cl) = 239\ KJ.mol^{-1}$

Valorile pentru energia de retea a clorurilor metalelor alcaline in $KJ.mol^{-1}$ s-au caculat in problema 2.34.

2.37. Valoarea experimentala a entalpiei de formare a clorurii de sodiu solida este 410,3 $KJ.mol^{-1}$. Calculati cu ajutorul ciclului Haber-Born entalpia de formare a acestui compus si comparati cu valoarea experimentala.

Se dau urmatoarele date:

ΔH°_{subl} (Na) = 108,8 $KJ.mol^{-1}$

$1/2D(Cl_2) = 239/2\ KJ.mol^{-1}$

$E_i(Na) = 5,14$ eV

$U(NaCl)_{cristal} = -764,8\ KJ.mol^{-1}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.38. Folosind ciclul Haber-Born calculati energia de retea pentru clorura de cesiu. Se dau: energia de disociere a moleculei de clor D = 239 KJ.mol^{-1}; entalpia de sublimare a cesiului metalic ΔH^{o}_{subl} = 53,1 KJ.mol^{-1}; energia de ionizare a cesiului E_i = 3,89 eV; afinitatea pentru electron a clorului A = -3,61 eV si entalpia de formare standard din elemente ΔH^{o}_{form} a clorurii de cesiu egala cu 446 KJ.mol^{-1}.

2.39. Cu ajutorul ciclului Haber-Born calculati entalpia de sublimare a cesiului metalic cu ajutorul datelor din problema 2.38

2.40. Oxidul de magneziu si fluorura de magneziu sunt substante ionice care cristalizeaza in retea NaCl.

a) Cum se explica faptul ca MgF_2 are temperatura de topire 1396°C, iar MgO 2800°C?

b) Pentru a explica si cantitativ aceasta diferenta mare dintre temperaturile de topire ale celor doua substante, aveti la dispozitie urmatoarele date.

	A	n	r
MgF_2	4,8	7	$3,08.10^{-10}$ m
MgO	4,5	8	$2,05.10^{-10}$ m

2.41. *Dizolvarea substantelor ionice este insotita de un efect termic. Entalpia (caldura) de dizolvare ΔH_{diz} este rezultatul efectelor termice a doua procese ce se produc in acelasi timp. Procesul de desprindere a ionilor din reteaua cristalina, care are loc cu consum de energie. Acest consum de energie este determinat de energia de retea. Cel de al doilea proces consta in solvatarea ionilor (hidratarea in cazul cand solventul este apa), care se produce cu degajare de energie si ii corespunde energia de solvatare ΔH_{solv} respectiv ΔH_{hidr}.*

Calculati entalpiile de dizolvare in apa pentru clorurile de litiu, sodiu, potasiu stiind ca entalpiile de hidratare, KJ.mol^{-1}, pentru ionii Li^+, Na^+ si K^+ sunt: 518, 410 si 322 respectiv, iar pentru anionul Cl^- este 368 KJ.mol^{-1}.

Comentati rezultatul.

Valorile energiilor de retea necesare s-au calculat la problema 2.35.

2.42. Conform teoriei polarizarii ionilor, hidratarea ionilor este cu atat mai puternica cu cat sarcina ionului este mai mare. Verificati daca aceasta afirmatie este corecta stiind ca la dizolvarea LiF se degaja 125,8 KJ.mol^{-1}, iar la dizolvarea MgF_2 208,2 KJ.mol^{-1}. Energia de hidratare a anionului fluorura are o valoare foarte apropiata de cea a cationului de litiu (diferenta este de 12,6 KJ.mol^{-1} in plus pentru Li^+). Calculati entalpia de hidratare a cationului Li^+ si Mg^{2+}. Se foloseste valorile energiilor de retea calculate la problema 2.34.

2.43. In general, solubilitatea in apa a substantelor ionice este cu atat mai mare cu cat energia de retea are valoare mai mica si cu cat caracterul covalent al legaturii determinat de polarizarea ionilor este mai mic. Comentati variatia solubilitatii urmatoarelor serii de compusi ionici in functie de valorile energiei de retea (valorile s-au calculat la problema 2.35 numai pentru "a"):

a) LiCl, NaCl, KCl, RbCl;

b) AgF, AgCl, AgBr, AgI;

c) Na_2S, CaS, Al_2S_3;

d) As_2O_3, As_2S_3, As_2Se_3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.44. Clorura de sodiu cristalizeaza intr-o retea cubica cu fete centrate, celula elementara fiind un cub cu latura de 5,63 Å. Sa se calculeze:

a) numarul de ioni Na^+ si Cl^- pentru fiecare celula elementara;

b) densitatea teoretica a NaCl;

c) densitatea reala a NaCl stiind ca procentul de volum ocupat de celula elementara este de 99,4%.

2.45. Oxidul de calciu cristalizeaza intr-o retea cristalina de tipul NaCl (cubica cu fete centrate si centrata intern). Daca celula elementara a CaO este o muchie cu lungimea de 4,81Å, se cere densitatea si volumul sau molar (in ml).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. PROPRIETATILE MOLECULELOR SI IONILOR

A. Proprietati electrice. Momente de dipol

3.1. *Electronegativitatile diferite ale elementelor se datoreaza faptului ca miezul lor atomic de gaz inert atrage cu o forta diferita electronii din stratul de valenta.*

Calculati pentru elementele grupei a saptea principala modul in care variaza energia potentiala de interactie dintre miezul atomic si electronii stratului de valenta.

Pentru o apreciere semnificativa a energiei potentiale de interactie se poate folosi relatia:

$$E_p = -\frac{e^2z^2}{4\pi\varepsilon_o r} = -\frac{me^4}{4h^2\varepsilon_o^2}\cdot\frac{z^2}{n^2}$$

in care z se inlocuieste cu sarcina miezului atomic si n - numarul cuantic principal cu n_{ef} ale carui valori (dupa Slater) sunt:

n	1	2	3	4	5	6
n_{ef}	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Dati raspunsul sub forma de tabel care sa cuprinda in coloane: simbolul elementelor, Z, sarcina miezului atomic (z), numarul cuantic principal efectiv, energia potentiala de interactiune si coeficientul de electronegativitate dupa Pauling.

Comentati modul cum variaza electronegativitatea in grupa halogenilor cu cresterea lui Z si comparati cu variatia electronegativitatii dupa Pauling.

3.2. Calculati pentru elementele perioadei a treia modul in care variaza energia potentiala de interactie dintre miezul atomic si electronii stratului de valenta.

Procedati ca in problema 3.1; dati raspunsul sub forma unui tabel analog si apoi comentati modul cum variaza electronegativitatea in perioada, in functie de sarcina miezului atomic.

3.3. *Cand doi atomi cu electronegativitati diferite se unesc printr-o legatura covalenta, miezul atomic de gaz inert al celor doi atomi atrage cu forte diferite electronii legaturii. Dubletul de legatura se deplaseaza spre miezul atomic care manifesta o forta de atractie mai mare, adica spre elementul mai electronegativ. Legatura dintre cei doi atomi capata o anumita polaritate.*

Folosind datele din problemele 3.1 si 3.2 combinati cate doua elemente din perioada a treia cu fiecare halogen si:

a) stabiliti perechea de atomi la care deplasarea electronilor este maxima si la care deplasarea electronilor este minima;

b) ce pozitie ocupa atomii din perechile respective in sistemul periodic?

c) exista vreo pereche la care deplasarea electronilor este nula?

d) coincid aceste concluzii cu cele care se pot trage folosind valorile coeficientilor de electronegativitate dupa Pauling?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4. Indicati prin sageti sensul deplasarii electronilor, respectiv sensul polarizarii atomilor pentru urmatoarele legaturi:

a)	b)	c)	d)	e)
N - F	H - O	O - F	F - Cl	S - O
N - H	H - S	O - Cl	Cl - N	S - Cl
N - O	H - C	O - C	Cl - Sc	S - C

3.5. *In legaturile covalente polare, deplasarea electronilor catre atomul mai electronegativ creaza la acest atom un excedent de sarcina negativa notat (conform MLV) cu (-δ) si la celalalt atom un deficit de sarcina notat cu (+δ). Coeficientul (±δ) reprezinta sarcinile partiale ale atomilor implicati in legatura. Valoarea acestor coeficienti se aproximeaza in MLV cu ajutorul procentului de caracter ionic (i) al unei legaturi covalente simple: ±δ = ±i/100.*

Stabiliti si notati pe simboluri sarcina partiala a fiecarui atom ($A^{\delta-}$ - $B^{\delta+}$) pentru urmatoarele legaturi: F-Cl; F-Br; F-I (folositi anexele).

3.6. *In legaturile heteronucleare (A-B) electronii sunt distribuiti asimetric in raport cu cele doua nuclee si legatura prezinta un dipol electric. Acest tip de legaturi, numite polare, poseda un moment de dipol electric μ care se calculeaza cu formula μ = δer, unde ±δe - sarcina din poli; r - distanta medie dintre cele doua sarcini; μ - momentul de dipol se exprima in c.m.*

Daca se presupune ca centrii sarcinilor se concentreaza la nucleele celor doi atomi, respectiv ca r, distanta medie dintre sarcini, coincide cu distanta internucleara sau lungimea covalentei, atunci atomilor li se pot atribui sarcini electrice partiale, care reprezinta fractiuni din sarcina electronului, iar distanta dintre centrele sarcinilor coincide cu lungimea covalentei, o marime care poate fi determinata experimental sau calculata teoretic. Sarcinile partiale, asa cum s-a vazut din problemele de la inceputul acestui subcapitol, se pot calcula printr-o metoda apartinand MLV.

Calculati momentul electric al legaturii pentru legaturile H-X din hidracizi in stare gazoasa. Distantele H-X in $m.10^{-10}$ sunt: $r_{H-F} = 0,92$; $r_{H-Cl} = 1,28$; $r_{H-Br} = 1,42$; $r_{H-I} = 1,62$. Comentati rezultatele.

Coeficientii de electronegativitate in anexa si i corespunzator in anexa .

3.7. Valoarea momentului electric pentru acidul clorhidric determinata experimental este $3,60.10^{-30}$ c.m.

a) Comparati valoarea calculata a μ_{HCl} (in problema 3.6) cu valoarea experimentala.

b) Daca legatura dintre hidrogen si clor ar fi ionica, ce moment electric ar avea acidul clorhidric?

c) Ce procent de caracter ionic are in realitate legatura H-Cl? Coincide valoarea calculata cu procentul de caracter ionic al legaturii (i) determinat prin metoda lui Pauling?

3.8. *Momentul electric al unei molecule triatomice se calculeaza insumand vectorial momentele electrice ale legaturilor.*

Calculati momentul electric de dipol al moleculei de apa cunoscand lungimea legaturii covalente O-H ca fiind egala cu $0,96.10^{-10}$ m si unghiul dintre legaturi egal cu 104,5°. Coeficientii de electronegativitate si procentul de caracter ionic in anexele si . Comparati cu valoarea experimentala a momentului electric al apei care este $6,14.10^{-30}$ c.m.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.9. Calculati momentele electrice de dipol ale hidrurilor gazoase din grupa a VI-a principala stiind ca hidrogenul are coeficientul de electronegativitate 2,1.

	χ_B	r (in $m.10^{-10}$)	< HEH
H_2S	2,5	1,33	92°
H_2Se	2,4	1,46	91°
H_2Te	2,1	1,69	90°

Datele necesare sunt cuprinse in tabelul de mai sus, iar pentru valorile corespunzatoare procentului de caracter ionic consultati anexa . Trageti concluzii pe baza rezultatelor obtinute.

3.10. Aveti la dispozitie urmatorul tabel:

	$\chi_A - \chi_B$	< BAB	$\mu_{exp}.10^{-3}$ c.m.
NH_3	0,9	106,5°	4,97
NF_3	1,0	102,5°	0,667

Cum se explica faptul ca valoarea experimentala a momentului electric de dipol al moleculei de amoniac este mult mai mare decat valoarea experimentala a momentului moleculei de trifluorura de azot desi $\chi_A - \chi_B$ au valori apropiate, iar unghiurile de valenta difera prea putin pentru a justifica valoarea mica a $\mu(NF_3)$.

3.11. Perechile de electroni neparticipanti contribuie si ele la valoarea momentului electric al moleculei.

Calculati momentul electric al moleculei de amoniac si cunoscand valoarea lui experimentala ($4,97.10^{-10}$ c.m.) apreciati contributia perechii de electroni neparticipanti la momentul electric global al moleculei.

Amoniacul are o structura piramidala cu lungimea covalentei N-H de $1,02.10^{-10}$ m, unghiul HNH de 106°5'. Inaltimea piramidei este de $0,38.10^{-10}$ m, iar distanta intre doi atomi de hidrogen vecini (latura bazei) de $1,6.10^{-10}$ m. Geometric se demonstreaza ca inaltimea unei fete laterale si muchia opusa formeaza un unghi de 118,5°. Pentru a rezolva problema este necesar sa reprezentati sensul polarizarii electronilor in molecula de amoniac.

3.12. Momentele centrosimetrice au momentul electric rezultant egal cu zero datorita anularii reciproce a momentelor electrice ale legaturilor. Separati exemplele de molecule date in moleculele cu $\mu = 0$ si moleculele $\mu \neq 0$: SF_6, SiF_4, SCl_4, $GeCl_4$, SiH_4, TeI_4, BiF_3, BCl_3, NCl_3, CS_2, SCl_2, $BeCl_2$, Cl_2O.

3.13. Care dintre derivatii halogenati ai metanului, CH_3Cl sau CH_2Cl_2 are polaritate mai mare?

3.14. Ce modificari se produc in molecula tetraclorurii de carbon daca doi atomi de clor se inlocuiesc cu un atom de oxigen?

3.15. Diferenta dintre coeficientii de electronegativitate ai oxigenului si carbonului este relativ mare $\chi_O - \chi_C = 3,50-2,50=1,00$ si totusi molecula dioxidului de carbon are un moment electric de dipol egal cu zero. Cum se explica acest lucru?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.16. Monoxidul de carbon are un moment electric de dipol foarte mic ($\mu = 0{,}33.10^{-3}$ c.m.), iar distanta legaturii este $1{,}13.10^{-10}$ m, mai scurta decat valoarea dublei legaturi carbon-oxigen ($d_{C=O} = 1{,}21.10^{-10}$ m). Cum se explica acest lucru dat fiind ca si diferenta de electronegativitate a oxigenului si carbonului este relativ mica (v.problema 3.15)?

3.17. Calculati prin metoda lui Pauling momentul electric de dipol al moleculei de monoxid de azot (folosind datele din anexele si), stiind ca distanta legaturii N-O este de $1{,}15.10^{-10}$ m, mai scurta decat distanta dublei legaturi azot-oxigen.Cum s-ar putea explica faptul ca valoarea experimentala a μ_{NO} este de doua ori mai mica decat cea calculata? Comentati structura moleculei de monoxid de azot.

3.18. *Configuratia geometrica a moleculelor determina proprietatile lor electrice. Proprietatile electrice (μ_{exp}) furnizeaza informatii privind geometria unei molecule. Astfel, toate moleculele centrosimetrice sunt nepolare ($\mu = 0$), iar marea majoritate a moleculelor, care au perechi de electroni nepraticipanti, sunt polare ($\mu \neq 0$).*

Stabiliti structurile de tip AB_nE_m (E = perechi de electroni neparticipanti; A si B sunt elemente *s* sau *p*; n = 2, 3, 4; m = 0, 1, 2, 3) care au momentul electric nenul ($\mu \neq 0$ si deci sunt polare si dati cate un exemplu pentru fiecare caz.

3.19. Raspundeti la urmatoarele intrebari si explicati unde este cazul:

a) ce numim legatura polara?
b) ce numim molecula polara?
c) este posibil ca o molecula sa contina legaturi polare si ea sa fie nepolara?
d) este posibil ca o molecula sa contine legaturi nepolare si ea sa fie polara?
e) pot exista legaturi realizate prin orbitali hibrizi care sa fie nepolare?

B. Proprietati magnetice

Din punct de vedere al comportarii lor in camp magnetic substantele se impart in diamagnetice, paramagnetice si feromagnetice. Proprietatea substantelor ce caracterizeaza comportarea lor in camp magnetic se numeste susceptibilitate magnetica, χ. Susceptibilitatea magnetica molara, χ_m, este o marime adimensionala data de relatia

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}$$

unde H este intensitatea campului magnetic inductor, iar M - magnetizarea substantei, egala numeric cu momentul magnetic al substantei din unitatea de volum.Susceptibilitatea diamagnetica se calculeaza cu relatia

$$\chi_{mol} = -Ne2\Sigma r2/24\pi\Sigma mc^2 = -2{,}8.10^8\Sigma r^2 \qquad \text{(raza in m.)}$$

Majoritatea substantelor sunt diamagnetice. Susceptibilitatea magnetica molara este mica, negativa. Aceste substante au toti electronii cuplati. Substantele paramagnetice contin electroni necuplati. Momentul magnetic (in μ_o) determinat de numarul electronilor impar n este dat de relatia

$$\vec{M} = [n(n+2)]1/2\mu_o$$

iar susceptibilitatea paramagnetica se calculeaza cu formula

$$\chi_{para} = \mu^2 N/3KT$$

unde $K = 1{,}38.10^{-23} JK^{-1}$.

Dupa Langevin, susceptibilitatea diamagnetica atomica depinde de raza medie a orbitalilor atomici (r in m) conform relatiei de mai sus.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.20. Calculati raza medie a atomului de He daca susceptibilitatea diamagnetica atomica este $\chi_{dia} = -2,44.10^{-12}$. Comparati cu valoarea experimentala care este $0,93.10^{-10}$ m.

3.21. Verificati cum variaza raza medie a ionilor halogenura. Susceptibilitatea diamagnetica a ionilor halogenura este: $-5,23.10^{-12}$ pentru F^-; $-9,26.10^{-12}$ pentru Cl^-; $-10,8.10^{-12}$ pentru Br^- si $-13,2.10^{-12}$ pentru I^-.

3.22. Determinati si comparati susceptibilitatea diamagnetica pentru anionul oxid (O^{2-}) si anionul sulfura (S^{2-}) considerand raza ionica ca fiind $1,4.10^{-10}$ m pentru O^{2-} si $1,84.10^{-10}$ m pentru S^{2-}.

3.23. Calculati valorile razelor atomice si ionice pentru oxigen si magneziu cunoscand susceptibilitatile diamagnetice:

- pentru atomul de oxigen: $\chi_{dia} = -1,51.10^{-12}$;
- pentru ionul ozid (O^{2-}): $\chi_{dia} = -5,54.10^{-12}$;
- pentru atomul de magneziu: $\chi_{dia} = -7,23.10^{-12}$;
- pentru cationul de magneziu (Mg^{2+}): $\chi_{dia} = -1,19.10^{-12}$.

Comparati razele ionilor cu razele atomilor corespunzatori si motivati prin calcul cele constatate.

Generalizati cele observate.

3.24. Avand in vedere concluziile trase in problema anterioara (3.23) si daca in perioada raza atomica scade datorita cresterii lui Z_{ef}:

a) cum variaza raza ionilor pozitivi?

b) cum variaza raza ionilor negativi?

3.25. Calculati susceptibilitatea paramagnetica la temperatura obisnuita pentru o substanta in care particulele au in compozitia lor un electron impar.

3.26. Stabiliti daca atomul de lantan si cationul sau sunt paramagnetici. Calculati in μ_0 momentul magnetic determinat de spin pentru La si La^{3+}.

3.27. Calculati momentul magnetic datorat spinului pentru atomul de mangan si ionii sai in starile de ozidare (+2) si (+4).

3.28. Calculati paramagnetismul datorat spinului electronic in cazul sarurilor de Fe(III) si Cr(III).

3.29. Calculati momentul magnetic de spin pentru ionii complecsi $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ si $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

3.30. In cazul substantelor paramagnetice, care nu se conformeaza legii lui Curie, se determina momentul magnetic efectiv si aceasta se compara cu momentul magnetic global. Calculati momentul magnetic global in cazul ionilor de Fe^{2+} si Co^{2+}.

3.31. Se considera ionii Fe^{2+} si Fe^{3+}. In care caz valorile obtinute prin calcul pentru μ_S si μ_{L+S} sunt identice? Ce concluzie se poate trage?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.32. Avand in vedere cele rezultate prin calcul in problema anterioara, gasiti alti ioni ai unor metale tranzitionale pentru care momentul magnetic se poate calcula ca moment magnetic "de spin pur" (abstractie facand de efectul diamagnetismului).

3.33. Stiind ca pentru compusii ionului Co^{2+} valorile experimentale ale lui μ_{ef} se incadreaza intre limitele 4,40 μ_B si 5,20 μ_B, demonstrati ca in acest caz este necesar sa se aplice in calcule relatia μ_{L+S}.

3.34. Cum se explica faptul ca ionul tetraminei cuprului bivalent si ionul tetraminei titanului trivalent, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ si $[Ti(NH_3)_4]^{3+}$ au acelasi paramagnetism?

3.35. Stiind ca hexamina cobaltului(II) este un compus paramagnetic cu $\mu_S = 1,78\ \mu_B$, iar hexamina cobaltului(III) este un compus diamagnetic, scrieti configuratia electronica a cationului central in cei doi complecsi si trageti concluzii asupra stabilitatii si proprietatilor lor chimice.

3.36. Ce proprietati magnetice si chimice se pot deduce pe baza structurii electronice a cationilor centrali pentru hxacianocomplecsii fierului di- sitrivalent?

C. Spectre moleculare

Conform mecanicii cuantice energia de rotatie (E_r) a unei molecule nu poate lua decat valorile care satisfac relatia:

$$E_r = (h^2/8\pi^2 I)[J(J+1)]$$

unde J este numarul cuantic de rotatie care poate lua valorile numerelor naturale: $J = 0, 1, 2, \ldots$; *I este momentul de inertie al moleculei in jurul axei de rotatie considerate. Expresia sa este*

$$I = \mu r^2$$

unde μ este masa redusa a moleculei considerate, iar r distanta internucleara (lungimea covalentei). Pentru o molecula simpla AB masa redusa are urmatoarea expresie:

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Ar fi de mentionat faptul ca toate aceste relatii se pot aplica numai moleculelor biatomice simple, ce au o singura axa de rotatie. Pentru moleculele poliatomice rotatia este mai greu de descris, facandu-se dupa mai multe axe, neexistand relatii de calcul simple.

3.37. Momentul de inertie al moleculei de acid bromhidric este de $0,3286.10^{-46}$ kg.m^2, iar al moleculei de acid iodhidric de $0,4251.10^{-46}$ kg.m^2. Calculati:

a) lungimile legaturilor covalente in cei doi hidracizi;

b) energia de excitare a primului nivel de rotatie pentru ambii hidracizi. Comparati valorile calculate.

R:

a) $r_{HBr} = 1,41.10^{-10}$ m; $r_{HI} = 1,6.10^{-10}$ m.

b) $\Delta E_r = 1,63.10^{-3}$ eV.

3.38. Pentru molecula de acid clorhidric prima tranzitie de rotatie corespunde unei energii de $2,624.10^{-3}$ eV. Calculati lungimea covalentei in molecula de acid clorhidric.

R: $r_{HCl} = 1,275.10^{-10}$ m

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.39. Frecventa vibratiei fundamentale (ν_0) rezulta din relatia $\nu_0 = (1/2\pi)(f/\mu)^{1/2}$, pentru tranzitia dintre v = 0 si v = 1. Cunoscand constanta de forta pentru legatura H-Cl, $f = 5{,}12.10^{-3}$ N/m, determinati frecventa vibratiei fundamentale pentru molecula de acid clorhidric.

R: $\nu_0 = 2{,}82.10^{11}$ sec^{-1}

3.40. *Ecuatia energiei de vibratie a oscilatorului anarmonic cuantificat este:* $E_v = h\nu_0(v+1/2)-(h^2(\nu_0)^2/4D)(v+1/2)^2$, *in care al doilea termen este factorul de anormonicitate, unde D este energia de disociere a legaturii, egala si de semn contrar cu energia de legatura. Din calcule rezulta ca atat in stare fundamentala cat si in stari excitate relativ inalte, molecula de acid clorhidric se comporta ca un oscilator armonic, deci nu se tine seama de al doilea termen al relatiei de mai sus.*

Cunoscand valoarea energiei de disociere a moleculeide acid clorhidric, 432 KJ/mol, determinati nivelul de vibratie la care se produce aceasta disociere, daca ea se face numai pe seama energiei de vibratie. Se dau: $\nu_0 = 2{,}82.10^{11}$ sec^{-1}; $h = 6{,}62.10^{-34}$ J.sec.

R: v = 3839

3.41. Daca la o anumuta temperatura viteza medie a moleculelor de acid clorhidric este de aproximativ 100 m/s, in ce stare de vibratie se afla moleculele, in stare fundamentala sau in stare excitata?

D. Solutii. Ioni in solutie

Se numesc procese electrochimice fenomenele de transformare reciproca intre energia electrica si energia chimica.

Pilele electrice (elementele voltaice) sunt dispozitive cu ajutorul carora energia chimica este transformata in energie electrica. Componentele principale ale unei pile sunt cei doi electrozi ai acesteia, legati prin unul sau mai multi conductori ionici (electroliti). La suprafata de contact dintre fiecare din cei doi electrozi si electrolitul cu care se afla in contact se stabileste o diferenta de potential numita potential de electrod. Forta electromotoare a unei pile reprezinta suma algebrica a potentialelor celor doi electrozi. In cazul pilelor electrodul pozitiv se numeste catod, iar cel negativ anod.

Se disting doua tipuri de pile electrice: chimice si de concentratie. In pilele chimice are loc, la fiecare electrod, o reactie chimica. Atunci cand in procesul global intervine o variatie de energie din cauza diferentei de concentratie a electrolitului la cei doi electrozi, pila se numeste de concentratie.

Intr-o reactie chimica variatia entalpiei libere ΔG este lucrul maxim util pe care este capabil sa-l produca sistemul in conditii reversibile. In cazul pilelor lucrul electric maxim este egal cu variatia entalpiei libere a reactiei chimice producatoare de curent din pila. Lucrul produs de pila (masurat in jouli) este egal cu produsul dintre forta electromotoare ε a pilei (masurata in volti) si cantitatea de electricitate produsa (masurata in coulombi). Daca se produc nF coulombi,

$$\Delta G = -nF\varepsilon \qquad (1)$$

unde n reprezinta numarul de faraday produsi si este egal cu electrovalenta sau cu numarul de sarcini al ionului implicat in proces.

Dupa cum se observa din relatia (1), $\Delta G < 0$ daca $\varepsilon > 0$, deci daca forta electromotoare a unei pile are valoare pozitiva reactia chimica din pila se desfasoara spontan.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In conditiile in care substantele care reactioneaza in pila au activitati egale cu unitatea (a = 1), se defineste variatia entalpiei libere standard, ΔG^o, ca fiind:

$$\Delta G^o = -nF\varepsilon^o \qquad (2)$$

unde ε^o este forta electromotoare standard a pilei, o constanta caracteristica a acesteia ce variaza doar cu temperatura.

Electroliza este un proces ce se petrece la trecerea curentului electric prin solutia sau topitura unui electrolit. In acest caz polaritatea electrozilor se inverseaza, catodul devenind polul negativ, iar anodul cel pozitiv. Cantitatea de substanta m separata dintr-un electrolit este direct proportionala cu sarcina Q transportata de acesta. Factorul de proportionalitate K se numeste echivalentul electrochimic al substantei separate.

$$m = KQ \qquad (3)$$

$$Q = I.t \qquad (4)$$

unde I reprezinta intensitatea curentului, iar t timpul de utilizare a acestuia.

$$K = A/nF \qquad (5)$$

unde A este masa atomica a substantei, n numarul de electroni implicati in proces, iar F = 96500 C.

Din relatiile 3, 4, si 5 rezulta ca

$$m = \frac{A}{nF} I.t \qquad (6)$$

3.42. Calculati ε^o pentru urmatoarele reactii:

a) $Cu^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cu$
b) $HClO_2 + ClO_4^- = 2ClO_3^- + H^+$
c) $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$
d) $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

R: a) 1,100 V; b) -0,02 V; c) 0,739 V; d) 1,088 V

3.43. Calculati ε^o pentru reactiile de mai jos, reactii care se desfasoara la unul din electrozii pilei:

a) $Fe^{3+} + 3e^- = Fe$
b) $Cr = Cr^{2+} + 2e^-$
c) $Sn = Sn^{4+} + 4e^-$
d) $2NO + 2H_2O = N_2O_4 + 4H^+ + 4e^-$

R: a) -0,036 V; b) 0,905 V; c) -0,007 V; d) -1,035 V

3.44. Bateriile de plumb utilizate la alimentarea sistemului electric al automobilelor sunt constituite dintr-un anod de plumb si un catod de bioxid de plumb. Drept electrolit se utilizeaza acid sulfuric. Pe masura ce bateria se descarca atat plumbul cat si bioxidul de plumb se transforma in sulfat de plumb. De asemenea, se mai obtine si apa, aceasta determinand scaderea concentratiei acidului sulfuric. Reactiile care au loc la cei doi electrozi sunt urmatoarele:

(A) $Pb(s) + HSO_4^- = PbSO_4(s) + H^+ + 2e^-$ $\quad \varepsilon_1^o = 0,356$ V

(K) $PbO_2(s) + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- = PbSO_4(s) + 2H_2O$ $\quad \varepsilon_2^o = 1,685$ V

Calculati f.e.m. a unei astfel de baterii la 25°C daca acidul sulfuric este de concentratie 0,1 M.

R: $\varepsilon = 1,923$ V

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.45. Reactia globala caracteristica unei celule voltaice este urmatoarea:

$Cu^{2+} + Cu(s) + 2Cl^- = 2CuCl(s)$

a) Scrieti reactiile care se desfasoara la cei doi electrozi;

b) Calculati ε si ε^o, stiind ca $[Cl^-] = 0,1$ M si $[Cu^{2+}] = 0,01$ M.

R: b) $\varepsilon^o = 0,401$ V; $\varepsilon = 0,165$ V

3.46. F.e.m. a unei pile este de 0,695 V. Stiind ca anodul este un electrod normal de hidrogen, iar reactia la catod este:

$AgCl(s) + e^- = Ag + Cl^-$

sa se determine pH-ul solutiei de acid clorhidric utilizata ca electrolit.

R: pH = 4

3.47. Calculati constanta de echilibru, la 25°C, pentru reactiile:

a) $Cu^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cu$

b) $Pb + Sn^{2+} = Pb^{2+} + Sn$

R: a) $K = 1,5.10^{37}$; b) K = 0,46

3.48. a) Calculati produsul de solubilitate pentru AgCl si $PbSO_4$, la 25°C, cu ajutorul valorilor lui ε^o.

b) Calculati concentratia de $[Cu^+]$ intr-o solutie saturata de CuI, utilizand valorile lui ε^o.

R: a) $P_s = 1,8.10^{-10}$; b) $[Cu^+] = 1,08.10^{-6}$

3.49. Care dintre urmatorii compusi ar putea determina, in solutie acida, oxidarea Cr^{3+} la $Cr_2O_7^{2-}$: Pb^{2+}, Cu^{2+}, Br_2, O_2, Cl_2, MnO_4^-? Toate speciile mentionate sunt considerate a fi in stare standard.

3.50. Presupunand ca toate speciile chimice se gasesc in starile lor standard, va putea Ce^{4+} si/sau $Cr_2O_7^{2-}$ sa oxideze Mn^{2+} la MnO_4^- in solutie acida?

3.51. Fiind date reactiile de mai jos, precizati care dintre acestea au loc si care nu. In primul caz scrieti produsii de reactie, in al doilea caz motivati:

a) $Ce^{4+} + Cr_2O_7^{2-} =$ (solutie acida)

b) $Ca(s) + H_2O =$

c) $Ag(s) + H^+ =$

d) $HOCl + Fe^{2+} =$ (solutie acida)

e) $Hg^{2+} + Cu(s) =$

f) $H_2O_2 + H_2SO_3 =$

3.52. Calculati f.e.m. in cazul urmatoarelor pile de concentratie:

a) $Zn(s)/Zn^{2+}$(aq, 0,1 M)/KCl/Zn^{2+}(aq, 1 M)/Zn(s)

b) $Cu(s)/Cu^{2+}$(aq, 0,08 M)/KCl/Cu^{2+}(aq, 1,2 M)/Cu(s)

R: a) $\varepsilon = 0,0296$ V; b) $\varepsilon = 0,035$ V

3.53. Se supune electrolizei o solutie de $Cu(NO_3)_2$, utilizand electrozi de platina. Ce masa de cupru se depune la catod daca se foloseste un curent cu o intensitate de 0,1 A, timp de 10 ore?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

R: m = 1,19 g Cu

3.54. Se supune electrolizei o solutie diluata de Na_2SO_4. Calculati intensitatea curentului necesara pentru a produce 0,02 moli H_2, daca procesul se desfasoara timp de o ora.

R: I = 1,07 A

3.55. Sa luam in considerare o pila compusa dintr-un electrod normal de hidrogen si un semielement unde se desfasoara reactia:

$$Ag^+(aq) + e = Ag(s)$$

a) Calculati potentialul standard al celulei;

b) Care este reactia care se desfasoara spontan in pila in conditii standard?

R: a) $\varepsilon^o = 0,80$ V; b) cea de mai sus, intrucat $\varepsilon^o > 0$

3.56. Consideram o celula galvanica, in care reactia de la anod este:

$$Pb(s) = Pb^{2+}(aq, 0,1\ M) + 2e^-$$

iar reactia ce se desfasoara la catod este:

$$VO^{2+}(aq, 0,1\ M) + 2H^+(aq, 0,1\ M) + e = V^{3+}(aq, 10^{-5}\ M) + H_2O(l$$

Masurata la 25°C, f.e.m. a celulei are valoarea de +0,67 V.

Calculati: a) ε^o, in cazul perechii VO^{2+}/V^{3+};

b) constanta de echilibru pentru reactia globala ce are loc la nivelul celulei.

R: a) $\varepsilon^o = 0,39$ V; b) $K = 5.10^{17}$.

3.57. Care este presiunea osmotica a unei solutii apoase de zaharoza de concentratie 0,001 M si aflata la temperatura de 25°C?

Se da: R = 0,082 l.atm/mol.K

R: $\pi = 0,024$ atm.

3.58. Se prepara o solutie apoasa de albumina prin dizolvarea a 1,08 g proteina in 50 cm^3 solutie apoasa. Solutia are o presiune osmotica de 5,85 mm Hg la 298 K. Care este masa moleculara a albuminei?

Se da: R = 0,082 l.atm/mol.K

R: $M = 6,86.10^4$

3.59. Masa moleculara a poliizobutenei este de $2,8.10^5$. Ce masa de poliizobutena trebuie dizolvata in 100 cm^3 benzen pentru ca solutia astfel obtinuta sa exercite, la temperatura de 25°C, o presiune osmotica de 5,1 mm coloana solutie?

Se dau: densitatea solutiei $d = 0,88$ g/cm^3 si R = 0,082 l.atm/mol.K

R: m = 0,5 g

3.60. La 25°C presiunea osmotica medie a sangelui este de 7,7 atm. Care este concentratia molara a unei solutii de glucoza care este izotonica cu sangele?

Se da: R = 0,082 l.atm/mol.K

R: c = 0,315 M

3.61. a) Care este molalitatea unei solutii apoase a unui compus oarecare in cazul careia se remarca o coborare a punctului de topire egala cu -0,450°C?

b) Daca solutia s-a obtinut prin dizolvarea a 2,12 g dintr-un compus necunoscut in 48,92 g apa, care este valoarea masei moleculare a substantei dizolvate?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) Care este formula sa moleculara daca in urma analizei elementare se constata ca are un continut de 40% C si 6,7% H, procente de masa?

Se da valoarea constantei crioscopice k = 1,86°C kg H_2O / mol solut.

R: a) m = 0,242 moli solut / Kg H_2O

b) M = 179

c) $C_6H_{12}O_6$

3.62. a) Adaugarea unui gram de benzen la 80 g de ciclohexan determina o coborare a punctului de topire a ciclohexanului de la 6,5 la 3,3°C. Calculati valoarea constantei crioscopice.

b) Ce solvent este mai bun pentru determinarea masei moleculare prin crioscopie, benzenul sau ciclohexanul?

Se cunosc valorile constantelor crioscopice k (benzen) = 4,90°C kg solv./mol solut si k (ciclohexan) = 40°C kg solv./mol solut.

R: a) k = 20°C kg solv./mol solut

3.63. Punctul de fierbere al apei la presiunea de 756 mm Hg este de 99,85°C. Ce procent de zaharoza ar trebui sa fie prezent in solutie pentru a determina o crestere a valorii punctului de fierbere la 100°C, mentinandu-se presiunea constanta?

Se da valoarea constantei ebulioscopice k_e = 0,512°C kg solv./mol solut.

R: % zaharoza = 9,08

3.64. *In anul 1880 chimistul francez Raoult a constatat ca la dizolvarea unei substante intr-un solvent are loc o micsorare a presiunii de vapori a solventului. Valoarea acestei micsorari de presiune este egala cu produsul dintre fractia molara a solutului (X_B) si presiunea de vapori a solventului pur (P_a^o). Deci,*

$$\Delta P = X_B \cdot P_a^o \qquad (1)$$

In cazul unei solutii binare $X_A + X_B = 1$, deci

$$X_B = 1 - X_A \qquad (2)$$

De asemenea, daca presiunea de vapori a solventului deasupra solutiei se noteaza cu P_a, atunci

$$\Delta P = P_a^o - P_a \qquad (3)$$

Inlocuind ecuatiile (2) si (3) in (1) obtinem:

$$P_a^o - P_a = (1 - X_A)P_a^o \Rightarrow P_a = X_a P_a^o \qquad (4)$$

a) Care sunt presiunile de vapori partiala si totala, deasupra unei solutii ce contine un numar egal de molecule de benzen si toluen, la temperatura de 25°C?

b) Care este compozitia vaporilor aflati in echilibru cu solutia de benzen-toluen mentionata la punctul anterior?

Se dau presiunile de vapori ale benzenului si toluenului la 25°C: P^o_{benz} = 95,1 mm Hg; P^o_{tol} = 28,4 mm Hg.

R: a) P_{benz} = 47,6 mm Hg; P_{tol} = 14,2 mm Hg; P_{tot} = 61,8 mm Hg

b) X_{benz} = 0,770; X_{tol} = 0,230.

3.65. Calculati presiunea de vapori, la 25°C, a unei solutii obtinuta prin dizolvarea a 21,8 g uree in 525 g apa. Presiunea de vapori a apei la 25°C este de 23,8 mm Hg. Se precizeaza faptul ca ureea este un solut nevolatil.

R: P_{apa} = 23,5 mm Hg

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.66. Calculati fractia molara de benzen dintr-o solutie de benzen-toluen care este in echilibru la 25°C cu o faza de vapori ce are un continut de 62% (procente de moli) benzen.

Se dau: presiunile de vapori ale benzenului si toluenului in stare pura, la 25°C: $P^o_{benz} = 95,1$ mm Hg; $P^o_{tol} = 28,4$ mm Hg.

R: $X_{benz} = 0,327$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. STRUCTURA ATOMULUI. RADIOACTIVITATE

1.1. a) Miscarea picaturii in absenta campului electric, se realizeaza sub actiunea a doua forte: greutatea acesteia si forta de frecare cu aerul.

$$Mg = Cv_1$$

unde C este constanta fortei de frecare.

La aplicarea unui camp electric de intensitate E, in functie de polaritatea armaturilor condensatorului, picatura poate urca sau cobori. Conditia de deplasare cu viteza constanta v_2, la urcare, este data de relatia:

$$qE = mg + Cv_2$$

Daca inlocuim in aceasta relatie pe C, a carei expresie se deduce din prima ecuatie, se obtine:

$$qE = mg + mg\frac{v_2}{v_1} \Leftrightarrow q\frac{U}{d} = mg\left(1 + \frac{v_2}{v_1}\right) \Leftrightarrow q = \frac{mgd}{U}\left(1 + \frac{v_2}{v_1}\right) =$$

$$= \frac{9.10^{-15}.10.10^{-2}}{630}\left(1 + \frac{0,12}{0,35}\right) = 19,2.10^{-19}\ C = 12 \text{ sarcini elementare}$$

b) La inversarea polaritatii forta electrica va actiona in acelasi sens cu greutatea:

$$mg + q\frac{U}{d} = Cv_3 \Leftrightarrow mg + q\frac{U}{d} = mg\frac{v_3}{v_1} \Leftrightarrow v_3 = v_1 + \frac{qUv_1}{mgd}$$

Facand inlocuirile se obtine $v_3 = 0,82$ mm/s.

1.2.

a) $$\left.\begin{array}{l} E_c = \dfrac{mv^2}{2} \\ mv^2r = e^2 \end{array}\right| \rightarrow E_c = \frac{e^2}{2r}$$

$$2\pi mvr = nh \Leftrightarrow 4\pi^2(mv^2r)mr = n^2h^2 \rightarrow r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2}$$

Pe de alta parte, $$r_o = \frac{n_o^2h^2}{4\pi^2me^2}$$

Deci, $$\left.\begin{array}{l} \dfrac{r}{r_o} = \dfrac{n^2}{n_o^2} \\ n_o = 1 \end{array}\right| \rightarrow r = n^2r_o$$

Rezulta ca $E_c = \frac{e^2}{2n^2r_o}$; $E_p = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{n^2r_o}$; $E_t = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2n^2r_o}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $mv^2r = e$

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2Z} \qquad r_o = \frac{n_o^2h^2}{4\pi^2me^2}$$

$$\rightarrow \frac{r}{r_o} = \frac{n^2}{Z} \rightarrow r = \frac{n^2}{Z} \cdot r_o$$

$$\text{Deci, } E_c = \frac{Ze^2}{2r} = \frac{Z^2e^2}{2n^2r_o}; \quad E_p = -\frac{Z^2e^2}{n^2r_o}; \quad E_t = \frac{Z^2e^2}{2n^2r_o}$$

1.3.

$$\Delta E_{12} = -\frac{Z^2e^2}{2r_on_2^2} + \frac{Z^2e^2}{2r_on_1^2} = \frac{Z^2e^2}{2r_o}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\Delta E_{34} = -\frac{Z^2e^2}{2r_on_3^2} + \frac{Z^2e^2}{2r_on_4^2} = \frac{Z^2e^2}{2r_o}\left(\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_4^2}\right)$$

$$\frac{\Delta E_{12}}{\Delta E_{34}} = \frac{1/n_1^2 - 1/n_2^2}{1/n_3^2 - 1/n_4^2} = \frac{1 - 1/4}{1/9 - 1/16} = \frac{108}{7} \rightarrow \Delta E_{12} > \Delta E_{34}$$

1.4.

$$E(p_4) = -\frac{Z^2e^2}{n_4^2r_o} \qquad E(p_3) = -\frac{Z^2e^2}{n_3^2r_o}$$

$$\rightarrow \frac{Ep_4}{Ep_3} = \frac{n_3^2}{n_4^2} = \frac{1}{4} \rightarrow n_4 = 2n_3$$

In mod analog, $n_3 = 2n_1$ unde $n_1 = 1$, deci $n_3 = 2$ si $n_4 = 4$.

1.5

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2me^4}{h^3c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad E(c_o) = \frac{e^2}{2r_o} = \frac{2\pi^2me^4}{h^2}$$

$$\frac{E(c_o)}{1/\lambda} = \frac{2\pi^2me^4}{h^2} \cdot \frac{h^3c}{2\pi^2me^4(1/n_1^2 - 1/n_2^2)} = \frac{hc}{1/n_1^2 - 1/n_2^2} \rightarrow \lambda Ec_o = \frac{hc}{1/n_1^2 - 1/n_2^2}$$

$n_1 = 1$, $n_2 = 4$ si facandu-se inlocuirile se obtine $\lambda = 0{,}98\ 10^{-7}$ m.

In mod analog se fac calculele si pentru cel de al doilea caz al problemei, tinandu-se cont de faptul ca $n_1 = 2$ si $n_2 = 5$. Se obtine $\lambda = 4{,}37\ 10^{-7}$ m.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.6.

$$E_t = -\frac{Z^2e^2}{r} \qquad E(c_o) = -\frac{e^2}{2r_o}$$

$$\rightarrow \frac{E_t}{E(c_o)} = -\frac{Z^2e^2}{r} \cdot \frac{2r_o}{e^2} = -\frac{2Z^2r_o}{r} \rightarrow r = -2Z^2r_o \cdot \frac{E(c_o)}{E_t} = 9{,}54.10^{-10}\ m$$

1.7.

$$\Delta E = \frac{2\pi^2me^4(1/n_1^2 - 1/n_2^2)}{h^2}$$

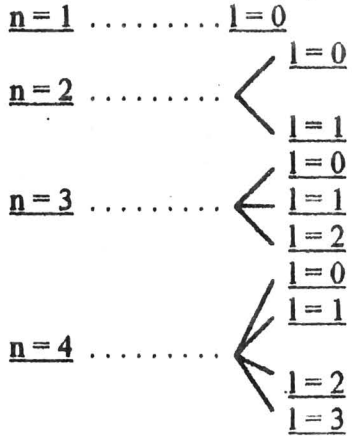
In cazul nostru $n_1 = 1$ si $n_2 = \infty$, deci $\Delta E = E_i = \frac{2\pi^2me^4}{h^2}$

Pe de alta parte, $E(c_o) = \frac{e^2}{2r_o} = \frac{2\pi^2me^4}{h^2}$

$$E_i = E(c_o) = \frac{mv^2}{2} \rightarrow v^2 = \frac{2E(c_o)}{m} = 2{,}2.10^6\ m/s.$$

1.8.

a. Conform modelului lui Sommerfeld starile posibile in atomul de hidrogen, pentru $n = 4$, sunt: $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$, $l = 3$. Ordinul degenerarii este egal cu valoarea lui n, adica 4.



b. Conform teoriei lui Bohr este posibila o singura tranzitie: $n = 4 \rightarrow n = 3$. Conform modelului lui Sommerfeld, tinand seama si de regulile de selectie, sunt posibile 5 tranzitii.

1.9.

a) $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = 3{,}37.10^{-19}$ J

b) $\Delta E = h\nu = 6{,}63.10^{-34}.4{,}69.10^{14}$ J

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{1,3.10^{-2}}{6,63.4,69.10^{-20}} = 4,2.10^{16} \text{ cuante}$$

1.10.

a) ΔH_f^o (produsi) - ΔH_f^o (reactanti) = 247,5+0-142,3 = 105,2 KJ/mol

1 mol contine $6,023.10^{23}$ atomi, deci $\Delta H_f^o = 1,747.10^{-19}$ J/atom de O_3

b) $\Delta H_f^o = \Delta E = hc/\lambda$, deci $\lambda = hc/\Delta E = 1,138.10^{-6}$ m

c) Radiatia cu aceasta valoare a lungimii de unda apartine domeniului IR.

1.11.

$(\Delta p)(\Delta x) = h/4\pi$

$\Delta p = p_2 - p_1 = mv_2 - mv_1 = m\Delta v$

$m\Delta v\Delta x = h/4\pi$, deci $\Delta v = h/4\pi m\Delta x$

Pentru glont: $\Delta v = 5,3.10^{-23}$ m/s

Pentru electron: $\Delta v = 5,8.10^{5}$ m/s

Se remarca ca incertitudinea vitezei unei particule macroscopice este mult mai mica decat cea a uneia microscopice.

1.12.

a) $(\Delta p)(\Delta x) = h/4\pi = 4\pi/4\pi = 1$, deci $\Delta x = 1/m\Delta v = 7,04$ m.

Deci, in aceste conditii, sporturile cu mingea ar fi imposibil de practicat.

b) $p = h/\lambda = 2,512.10^{7}$ kg.m/s pentru un foton

$p_{tot} = 2,512.10^{42}$ kg.m/s

$p_{Pamant} = mv = m\omega r = mr2\pi/T = 1,7.10^{32}$ kg.m/s

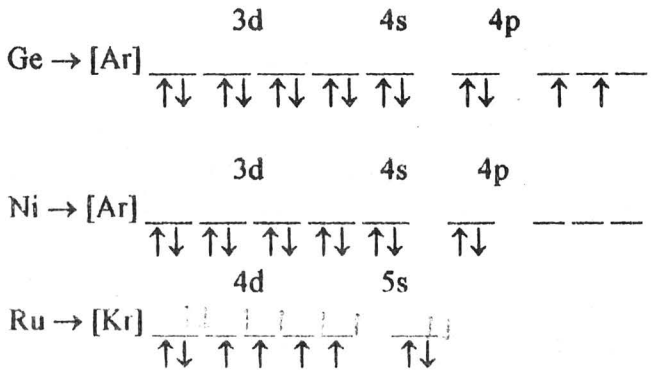
$p_{tot}/p_{Pamant} = 1,47.10^{10}$, deci Pamantul ar fi deplasat considerabil de la pozitia sa actuala.

1.13.

a) Date fiind cele trei valori ale lui *s* insemna ca un orbital poate fi ocupat nu de doi, ci de maximum trei electroni. Deci, configuratia electronica va fi: $1s^3 2s^3 2p^4$.

b) Elementul cu Z = 7 ar avea configuratia electronica: $1s^3 2s^3 2p^1$. Elementul cu cele mai apropiate proprietati fizice si chimice va fi cel situat in aceeasi grupa, dar in perioada a treia. Configuratia electronica a acestuia va fi urmatoarea: $1s^3 2s^3 2p^9 3s^3 3p^1$ (Z = 19).

1.14.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4f 5d 6s

Eu → [Xe] ↑↑↑↑↑↑↑ ————— ↑↓

1.15. In cazul acestor elemente are loc tranzitia unui electron din subnivelul exterior ***ns*** in subnivelul interior *(n-1)d*. Aceasta anomalie este explicata de regulile empirice ale lui Hundt conform carora semiocuparea unui nivel (multiplicitate de spin maxima) confera o stabilitate mare, iar completa ocupare a unui subnivel (cu cate o pereche de electroni in fiecare orbital din subnivelul respectiv) confera stabilitate maxima, ca in cazul elementelor Cu, Ag, Au.

1.16.

2s 2s 2p

a) Pentru Be: ↑↓; pentru B: ↑↓ ↑ deci Be pentru ca are intr-un orbital *s* doi electroni cuplati.

3s 3p 3s 3p

b) Pentru P: ↑↓ ↑↓ ↑ ↑; pentru S: ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ deci P pentru ca are un subnivel *p* la semiocupare.

3d 4s 3d 4s

c) Pentru Zn: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓; pentru Cu: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ deci Zn pentru ca are in orbitalul *s* doi electroni cuplati.

4d 5s 4d 5s

d) Pentru Pd: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓; pentru Ag: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ deci Pd pentru ca are subnivelul *d* complet ocupat.

3d 4s 3d 4s

e) Pentru Mn: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑↓ ↑↓; pentru Cr: ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ deci Mn pentru ca are subnivelul *s* ocupat cu doi electroni cuplati.

1.17. Fe^{3+} *($3d^5$)*; As *($4s^2 4p^3$)*; Mn^{2+} *($3d^5$)*; Cr *($3d^5 4s^1$)*; Cu *($3d^{10} 4s^1$)*.

1.18.

a) P^{3-}, Mg^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}.

b) Ag^{+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}.

c) Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}.

1.19.

a) n = 4. Pentru orbitalii *4f* numarul cuantic secundar l = 3, deoarece l = 0 caracterizeaza orbitalul *4s*, l = 1 orbitalii *4p*, iar l = 2 orbitalii *4d*. m ia 2l+1 valori, de la -l la +l, deci va avea valorile -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3. Numarul cuantic de spin s poate fi ±1/2.

b) Daca la n = 4 apare primul set de orbitali *f*, atunci pentru n = 5 ar trebui sa apara primul set de orbitali *g*. Numarul cuantic secundar ce i-ar caracteriza ar fi l = 4. Evident, m ia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

valori de la -l la +l, in total 9 valori, deci numarul orbitalilor *g* ar trebui sa fie egal cu 9. Pentru n = 7, l = 4, m = -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, iar s = ±1/2.

1.20.

Al $3s^2 3p^1$	L = 1 → P		
	2S+1 = 2	→	$^2P_{1/2}$
	J = L - S = 1/2		
Ti $3d^2 4s^2$	L = 3 → F		
	2S+1 = 3	→	$^3F_2$
	J = L - S = 2		

Ti^{2+}: simbolul va fi acelasi cu cel al Ti, deoarece configuratia electronica a ultimului strat este $3d^2 4s^0$.

Cr $3d^5 4s^1$	L = 0 → S		
	2S+1 = 7	→	$^7S_3$
	J = L + S = 3		
Cr^{3+} $3d^3 4s^0$	L = 3 → F		
	2S+1 = 4	→	$^4F_{3/2}$
	J = L - S = 3/2		
Cu $3d^{10} 4s^1$	L = 0 → S		
	2S+1 = 2	→	$^2S_{1/2}$
	J = L + S = 1/2		
Cu^{2+} $3d^9 4s^0$	L = 2 → D		
	2S+1 = 2	→	$^2D_{5/2}$
	J = L + S = 5/2		
Zn $3d^{10} 4s^2$	L = 0 → S		
	2S+1 = 1	→	$^1S_0$
	J = L + S = 0		

Zn^{2+}: intrucat configuratia electronica este $3d^{10} 4s^0$ simbolul de stare fundamentala este acelasi ca la Zn.

O $2s^2 2p^4$	L = 1 → P		
	2S+1 = 3	→	$^3P_2$
	J = L + S = 2		
Cl $3s^2 3p^5$	L = 1 → P		
	2S+1 = 2	→	$^2P_{3/2}$
	J = L + S = 3/2		

1.21.

Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

$Z_{ef} = Z - \sigma = 11 - (8 \cdot 0{,}85 + 2 \cdot 1) = 2{,}2$

Cr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

$Z_{ef} = Z - \sigma = 24 - (13 \cdot 0{,}85 + 10 \cdot 1) = 2{,}95$

Cu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

$Z_{ef} = Z - \sigma = 29 - (18 \cdot 0{,}85 + 10 \cdot 1) = 3{,}7$

Caracterul electropozitiv creste in ordinea descrescatoare a valorilor lui Z_{ef}: Cu < Cr < Na.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.22.

$R = R_o.A^{1/3} = 1,33.10^{-13}.4^{1/3} = 2,111.10^{-13}$ cm

$D = 2R = 4,22.10^{-13}$ cm

$V_a = \frac{4\pi}{3} R_a^3$ $\quad$ $\frac{4\pi}{3} R_a^3$ 100

$V_n = \frac{4\pi}{3} R_n^3$ $\quad$ $\frac{4\pi}{3} R_n^3$ ..... x $\quad$ $x = \frac{R_n^3}{R_a^3} . 100 = 4.10^{-13}\%$

1.23.

a) Z(Co) = 27; Z(Ni) = 28; Ni

b) Z(F) = 9; Z(Se) = 34; Se

c) Z(Ag) = 47; Z(Cd) = 48; Cd

In toate situatiile se tine seama de regula empirica care prevede ca cei mai stabili izotopi ii prezinta elementele cu Z par.

1.24.

a) $^{210}_{86}Rn \rightarrow {}^{206}_{84}Po + {}^{4}_{2}He$

$^{206}_{84}Po + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{206}_{83}Bi$

$^{206}_{83}Bi \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{0}_{+1}e$

b) $^{238}_{92}U \rightarrow {}^{206}_{82}Pb$

$\Delta A = 238 - 206 = 32,32:4 = 8$ dezintegrari α.

$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{206}_{76}X + 8\,{}^{4}_{2}He$

$\Delta Z = 82 - 76 = 6$ dezintegrari β^-: $^{206}_{76}X \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + 6\,{}^{0}_{-1}e$

1.25.

a) $^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}e$

b) $^{6}_{4}Be \rightarrow {}^{6}_{3}Li + {}^{0}_{+1}e$

c) $^{12}_{7}N \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{0}_{+1}e$

d) $^{144}_{55}Cs \rightarrow {}^{144}_{56}Ba + {}^{0}_{-1}e$

e) $^{227}_{92}U \rightarrow {}^{223}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$

f) $^{19}_{8}O \rightarrow {}^{19}_{9}F + {}^{0}_{-1}e$

Observatie: Trebuie tinut cont de faptul ca la elementele cu Z mic, Z/N = 1, iar la elementele cu A > 200 predomina dezintegrarea α.

1.26.

a) $R = R_oA^{1/3}$; $R_o = 1,33.10^{-13}$ cm (valoare constanta pentru toate nucleele); A = 16

$R = 1,33.10^{-13}.(16)^{1/3} = 3,35.10^{-13}$ cm.

b) $\rho = \frac{m}{V}$; $m = \frac{A}{N_A} = \frac{16}{6,023.10^{23}} = 2,66.10^{-23}$ g

$V = \frac{4\pi}{3} R_o^3 = \frac{4\pi}{3} (1,33.10^{-13})^3 = 1,57.10^{-37}$ cm^3

$\rho = 1,69.10^{14}$ g/cm^3

c) A pentru $^{16}_{8}O$ = 15,9994 u.a.m. Masa unui electron = $5,486.10^{-4}$ u.a.m.

Atomul din problema are $8e^-$. Deci, A - 8m(e^-) = masa nucleului (m_{ncl})

$m_{ncl} = 15,9994 - 8(5,486.10^{-4}) = 15,9950$ u.a.m.

$m_{ncl} = m_p + m_n$, unde m_p si m_n reprezinta masa protonilor si respectiv masa neutronilor

Masa unui neutron = 1,008665 u.a.m. Masa unui proton = 1,007825 u.a.m.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Atomul $^{16}_{8}O$ contine 8 protoni si 8 neutroni. Deci $m_{ncl} = 8m_p + 8m_n = 16,1319$ u.a.m. Diferenta de masa = 16,1319 - 15,9950 = 0,1369 u.a.m. Acest deficit de masa se datoreaza energiei eliberate ca urmare a interactiei dintre protoni si neutroni la formarea nucleului.
$E_l = mc^2$, unde E_l - energia de legatura, m - deficitul de masa, iar c - viteza luminii.
$E_l = (0,1369 \text{ u.a.m.})(1,6606.10^{-24} \text{ g/u.a.m.})(3.10^{10} \text{ cm/s})^2 = 2,043.10^{-4}$ erg
Energia nucleara de legatura mai poate fi exprimata si astfel:
$E_l = (2,043.10^{-4} \text{ erg/atom})(6,023.10^{23} \text{ atomi/mol})(10^{-7} \text{ J/erg})(10^{-3} \text{ KJ/J}) = 1,23.10^{10}$ kJ/mol
De precizat ca energia necesara disocierii moleculei de oxigen este de 498,3 KJ/mol, iar energia de ionizare a moleculei de oxigen are valoarea de 1313 KJ/mol.

1.27.

1) a) $^{6}_{3}Li$ pentru ca A = 6, numar par, Z fiind numar impar in ambele cazuri.

b) $^{22}_{11}Na$ pentru ca A = 22 este numar par, fata de A = 25 pentru celalalt izotop, numar impar. Z = 11 - impar, in ambele cazuri.

c) $^{48}_{20}Ca$, Z = 20, numar par, pentru Sc Z = 21, numar impar. Deci cel mai stabil izotop este $^{48}_{20}Ca$.

d) $^{16}_{8}O$, nucleu atomic dublu magic, Z = N = 8.

2) Pentru $^{16}_{8}O$, Z = N = 8
Masa protonilor: 8.1,007825 = 8,0626 u.a.m.
Masa neutronilor: 8.1,008665 = 8,0694 u.a.m.
Masa calculata a nucleului = 16,132 u.a.m. = $26,7888.10^{-27}$ kg
$\Delta m = 0,1370$ u.a.m. = $0,22750.10^{-27}$ kg
$E_l = \Delta m.c^2 = 2,0475.10^{-11}$ J
E_l/nucleon = $1,28.10^{-12}$ J/nucleon

Pentru $^{17}_{8}O$, Z = 8, N = 9
Masa calculata a nucleului = 17,1405 u.a.m.
$\Delta m = 0,1414$ u.a.m. = $0,23490.10^{-27}$ kg
$E_l = \Delta m.c^2 = 2,1141.10^{-11}$ J
E_l/nucleon = $1,243.10^{-12}$ J/nucleon

1.28. Pentru $^{7}_{3}Li$, Z = 3, N = 4.
Masa protonilor: 3.1,007825 = 3,023475 u a.m.
Masa neutronilor: 4.1,008665 = 4,03466 u.a.m.
Masa nucleara calculata: 3,023475 + 4,03466 = 7,058135 u.a.m.
Defectul de masa: Δm = 7,058135 - 7,01600 = 0,042135 u.a.m.
$E_l = \Delta m.c^2 = 0,63.10^{-11}$ J
E_l/nucleon = 9.10^{-13} J/nucleon

Pentru $^{4}_{2}He$, Z = 2, N = 2
$\Delta m = 0,0304$ u.a.m. = $0,05.10^{-27}$ kg
$E_l = 4,5.10^{-12}$ J
E_l/nucleon = $1,136.1o^{-12}$ J/nucleon

Pentru $^{14}_{7}N$, Z = N = 7
$\Delta m = 0,10873$ u.a.m. = $0,180557.10^{-27}$ kg
$E_l = 1,625.10^{-11}$ J
E_l/nucleon = $1,16.10^{-12}$ J/nucleon

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru $^{35}_{17}Cl$, Z = 17, N = 18
$\Delta m = 0,33$ u.a.m. $= 0,547.10^{-27}$ kg
$E_l = 4,92.10^{-11}$ J
E_l/nucleon $= 1,406.10^{-12}$ J/nucleon

Pentru $^{56}_{26}Fe$, Z = 26, N = 30
$\Delta m = 0,6164$ u.a.m. $= 1,0236.10^{-27}$ kg
$E_l = 9,2124.10^{-11}$ J
E_l/nucleon $= 1,645.10^{-12}$ J/nucleon

Pentru $^{127}_{53}I$, Z = 53, N = 74
$\Delta m = 1,1555$ u.a.m. $= 1,9188.10^{-27}$ kg
$E_l = 17,27.10^{-11}$ J
E_l/nucleon $= 1,359.10^{-12}$ J/nucleon

Pentru $^{209}_{83}Bi$, Z = 83, N = 126
$\Delta m = 1,7608$ u.a.m. $= 2,924.10^{-27}$ kg
$E_l = 26,316.10^{-11}$ J
E_l/nucleon $= 1,26.10^{-12}$ J/nucleon

Se remarca o crestere a valorii energiei nucleare de legatura per nucleon de la elementele cu A mai mic la cele cu A mai ridicat, cel mai stabil atom fiind $^{56}_{26}Fe$, ceea ce confirma faptul ca cele mai stabile nuclee sunt cele cu A cuprins intre 40 si 85. La elementele mai grele, I (A = 127) si Bi (A = 209), stabilitatea este mai redusa. De asemenea, se remarca faptul ca E_l/nucleon $= 1,136.10^{-12}$ J/nucleon pentru $^{4}_{2}He$, comparativ cu valoarea corespunzatoare pentru $^{7}_{3}Li$, 9.10^{-13} J/nucleon, este semnificativ mai mare, lucru explicabil prin faptul ca nucleul de heliu este dublu magic, Z si N fiind egale cu 2.

1.29.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{1,244.10^{-4}} = 5570 \text{ ani}$$

$$n = n_o e^{-\lambda\tau} \Rightarrow \frac{n}{n_o} = e^{-\lambda\tau} \Rightarrow \frac{1}{4} = e^{-\lambda\tau} \Rightarrow \ln 1/4 = -\lambda\tau \Rightarrow \tau = \frac{\ln 4}{\lambda} = 11141 \text{ ani}$$

1.30.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{53} = 0,013 \text{ zile}^{-1}$$

$$n = n_o e^{-\lambda\tau}$$

$$\frac{m}{M} N_A = \frac{m_o}{M} N_A e^{-\lambda\tau} \Rightarrow m = m_o e^{-\lambda\tau} = 0,1.e^{-0,39} = 0,0677 \text{ g}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.31.

a) $n = n_o e^{-\lambda\tau} \Rightarrow \frac{n}{n_o} = e^{-\lambda\tau} \Rightarrow \ln \frac{n_o}{n} = \lambda\tau$

$\frac{n_o}{n} = 10 \Rightarrow \ln 10 = \lambda\tau \Rightarrow \lambda = 6{,}24.10^{-3}\ \text{min}^{-1}$

b) $\tau_{1/2} = \frac{0{,}693}{6{,}24}.10^3 = 111\ \text{min}$

1.32.

4,795 - 4,611 = 0,184 MeV, aceasta fiind energia radiatiei γ.

$E = h\nu = hc/\lambda \Rightarrow \lambda = 0{,}06756$ A

1.33.

$\tau_B = 2\tau_A \Rightarrow \frac{\ln 2}{\lambda_B} = 2\frac{\ln 2}{\lambda_A} \Rightarrow \lambda_A = 2\lambda_B$

La momentul initial,

$\Lambda_A = 2\Lambda_B \Leftrightarrow -\frac{dn_A}{d\tau} = -2\frac{dn_B}{d\tau} \Leftrightarrow \lambda_A n_A = 2\lambda_B n_B \Leftrightarrow 2\lambda_B n_A = 2\lambda_B n_B \Leftrightarrow n_A = n_B$

La momentul final,

$n'_A = n_A e^{-\lambda_A\tau}$ si $n'_B = n_B e^{-\lambda_B\tau} \Rightarrow \frac{n'_A}{n'_B} = e^{-\lambda_A\tau} e^{\lambda_B\tau}$

Tinand cont de faptul ca $\lambda_A = 2\lambda_B$, $\frac{n'_A}{n'_B} = e^{-\lambda_B\tau} \Leftrightarrow \ln \frac{n'_A}{n'_B} = -\lambda_B\tau$

$\Lambda_B = 2\Lambda_A \Rightarrow \lambda_B n'_B = 2\lambda_A n'_A$

dar, $\lambda_A = 2\lambda_B$,

deci: $\frac{n'_A}{n'_B} = \frac{1}{4} \Rightarrow \ln \frac{1}{4} = -\lambda_B\tau \Rightarrow \tau = \frac{\ln 4}{\lambda_B}$

Cunoscand relatia $\lambda_B = \frac{\ln 2}{\tau_B} \Rightarrow \tau = \frac{2\ln 2}{\ln 2}.\tau_B = 2\tau_B$

$\tau = 2\,\tau_B$

$\Rightarrow \tau = 4\,\tau_A$

$\tau_B = 2\,\tau_A$

1.34.

$n = n_o e^{-\lambda\tau} \Leftrightarrow \frac{n}{n_o} = e^{-\lambda\tau} \Leftrightarrow \ln \frac{n}{n_o} = -\lambda\tau$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Lambda = -\frac{dn}{d\tau} = \lambda n$$

$$\Rightarrow \ln\frac{\Lambda}{\Lambda_o} = -\lambda\tau \Leftrightarrow \tau = \frac{1}{\lambda}\ln\frac{\Lambda_o}{\Lambda}$$

$$\Lambda_o = -\frac{dn_o}{d\tau} = \lambda n_o$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2}\ln\frac{\Lambda_o}{\Lambda} = 2160 \text{ ani}$$

1.35.

$$\Lambda_o = 1{,}8.10^6 \text{ dez/s.ml}$$

$$\Lambda_m = V\frac{\Lambda}{2} = V\frac{1{,}2.10^4}{2}$$

$$\Lambda_m = \Lambda_o \Leftrightarrow 1{,}8.10^6 = V\frac{1{,}2.10^4}{2} \Rightarrow V = 300 \text{ ml}$$

1.36.

$$\ln\frac{\Lambda_m}{\Lambda_o} = -\lambda\tau \Leftrightarrow \ln\frac{1}{15{,}3} = -\frac{0{,}693}{\tau_{1/2}}\tau \Leftrightarrow \ln 15{,}3 = \frac{0{,}693}{5730}\tau \Rightarrow \tau = 22600 \text{ ani}$$

1.37.

$$\text{Cantitatea initiala de uraniu} = 50 + \frac{238}{206}14 = 66{,}17 \text{ mg}$$

$$n = n_o e^{-\lambda\tau} \Leftrightarrow m = m_o e^{-\lambda\tau} \Leftrightarrow \frac{m}{m_o} = e^{-\lambda\tau} \Leftrightarrow \ln\frac{m_o}{m} = \lambda\tau \Rightarrow \tau = 1{,}9.10^9 \text{ ani}$$

1.38.

$$\Lambda = \Lambda_o e^{-\lambda\tau} = 89\frac{1}{e^{0{,}693/8.1.32}} = 5{,}7 \text{ dez/min}$$

$\Lambda = \Lambda_{obs}$, deci plantele nu au absorbit ioni iodura.

1.39.

a) $E = \Delta mc^2$

$\Delta m = 4m(^1_1H) - m(^4_2He) - 2m(^0_1e) = 0{,}027603$ u.a.m.

1 u.a.m. $= 1{,}6605655.10^{-24}$ g

$E = \Delta mc^2 = 1{,}6605655.10^{-27}.0{,}027603.9.10^{16} = 0{,}4125.10^{-11}$ J

Aceasta energie este produsa prin interactia a patru atomi de hidrogen, deci:

$0{,}4125.10^{-11}$ J ..... 4 atomi

$3.1o^{25}$ J x

$x = 2{,}91.10^{37}$ atomi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1 mol ..... $6,023.10^{23}$ atomi

x' ..... $2,91.10^{37}$ atomi

x' = $4,83.10^{13}$ moli

b) Temperatura ridicata este necesara pentru compensarea repulsiilor care apar intre nucleele de hidrogen ce interactioneaza.

1.40.

a) Un mol de $^{235}_{92}U$ contine $6,023.10^{23}$ atomi. Energia produsa prin fisionarea unui gram de $^{235}_{92}U$ va fi:

$$\frac{1}{235} 6,023.10^{23}.3,2.10^{-11} = 8,2.10^{10} \text{ J}$$

b) 1 t TNT ..... 4.10^9 J

20000 t TNT ..... x x = 8.10^{12} J

Un mol $^{235}_{92}U$ = 235 g. Stiind ca 1 g $^{235}_{92}U$ elibereaza in urma fisiunii $8,2.10^{10}$ J, inseamna ca 1 mol $^{235}_{92}U$, prin fisiune, va elibera $8,2.235.10^{10}$ J = 2.10^{13} J.

2.10^{13} J ..... 235 g $^{235}_{92}U$

8.10^{13} J ..... y y = 1 kg

Deci masa izotopului de uraniu prezenta intr-o astfel de bomba trebuie sa fie de cel putin 1 kg.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. LEGATURA CHIMICA

A. Metoda legaturii de valenta

2.1.

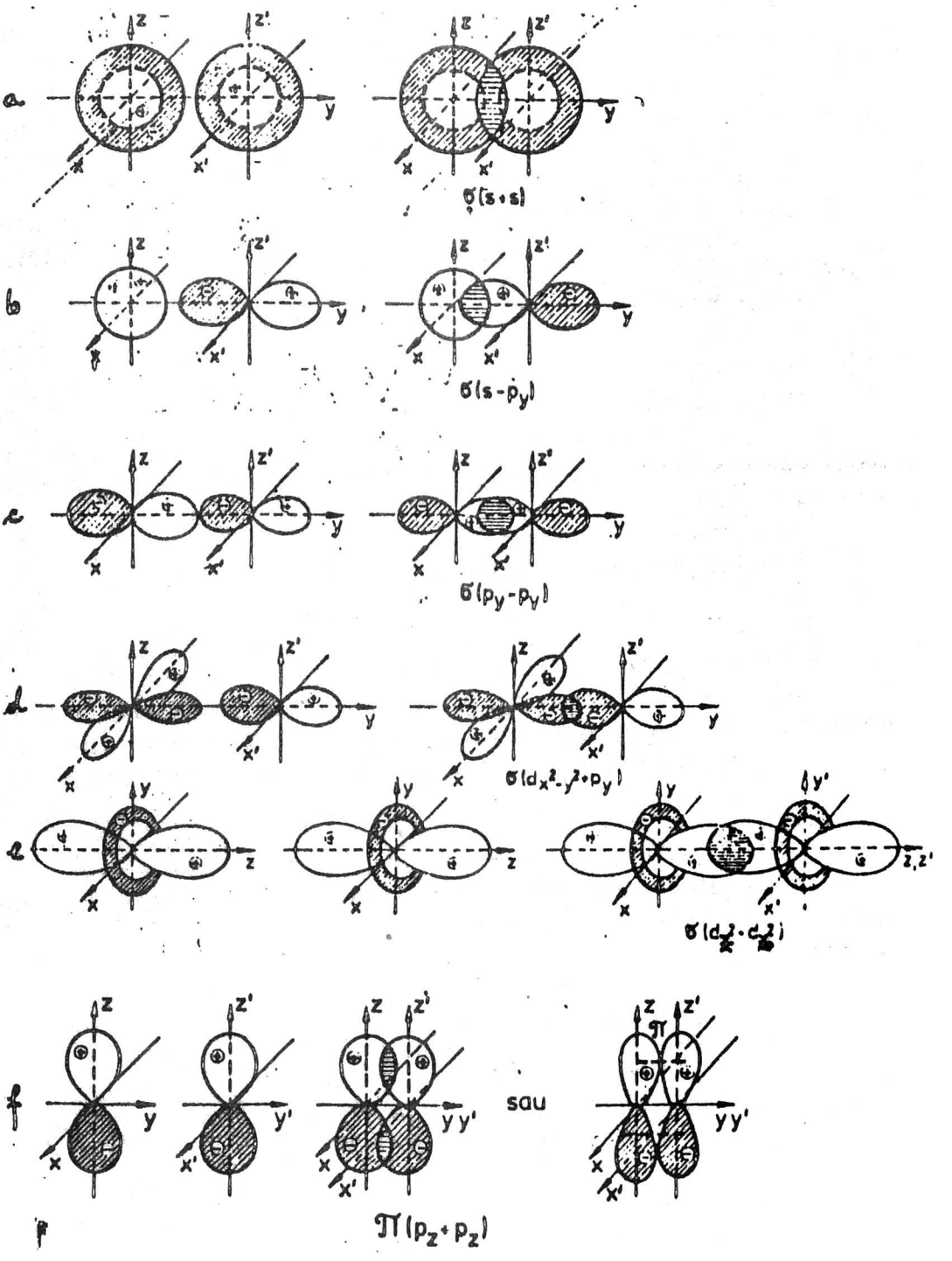


Figura 1. a, b, c, d, e, f

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

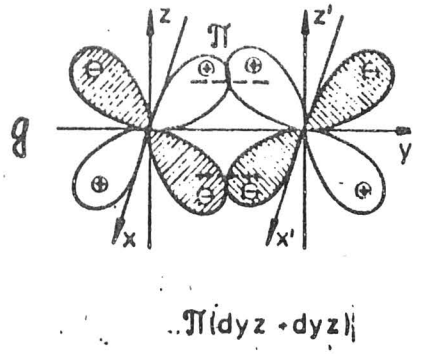


Figura 1. g

Spre deosebbire de legatura σ la care suprapunerea OA se face pe directia axei legaturii, in cazul legaturii π suprapunerea OA se realizeaza lateral (doi lobi ai orbitalului p_y respectiv p_x se suprapun intr-un plan perpendicular pe planul legaturii.

Functia de unda se anuleaza in planul care cuprinde nucleele si acesta devine plan nodal.

2.2. Nu se pot forma legaturi in urmatoarele situatii:

a) OA nu se pot suprapune pentru a forma o legatura datorita semnelor diferite ale lobilor orbitalilor *d*. Ar rezulta doua zone de suprapunere egale si de semn contrar care deci s-ar anula reciproc;

c) lobii sunt in plane diferite;

d) semnul lobului OA p_x este diferit de semnul OA *s*.

2.3.

- Hidrogenul pentru ca are in stratul de valenta numai un orbital *1s*;
- Clorul pentru ca din cei trei orbitali *3p* din stratul de valenta, doi sunt ocupati cu dublete si unul este monoelectronic. Acesta poate fi implicat in formarea unei legaturi σ;
- Argonul pentru ca toti orbitalii din stratul de valenta sunt complet ocupati.

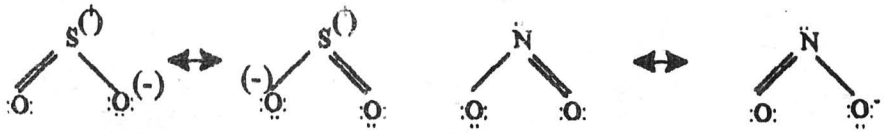
2.4.

a) CO_2, SO_2, CS_2, CO;

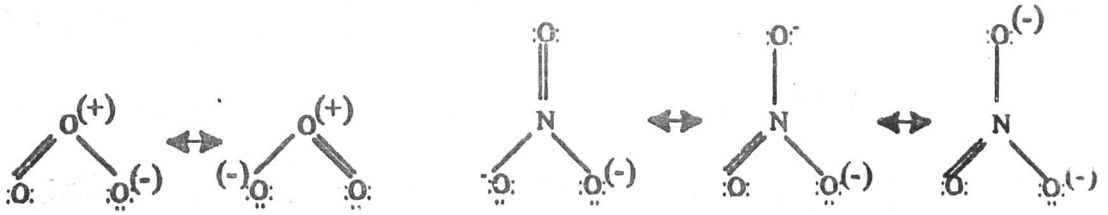
b) H_2S, PH_3 iar unghiurile dintre legaturi au valori foarte apropiate de 90° deoarece legaturile se realizeaza prin orbitali *p* puri.

2.5.

Contin legaturi π delocalizate speciile a, c, d, f:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



2.6.

In benzen intre atomii de carbon exista cate o legatura σ si trei legaturi π delocalizate pe sase nuclee de carbon, astfel incat fiecare legatura C-C in benzen are multiplicitatea 1,5. Stiind ca intre cei doi atomi C in etan exista o legatura σ, in etena o legatura σ si o legatura π iar in acetilena o legatura σ si doua legaturi π, adica multiplicitatea este 1, 2 si respectiv 3, se reprezinta grafic distanta C-C in functie de multiplicitatea legaturii si se determina d_{C-C} in benzen functie de multiplicitate. Se constata ca valoarea calculata este practic egala cu cea determinata experimental.

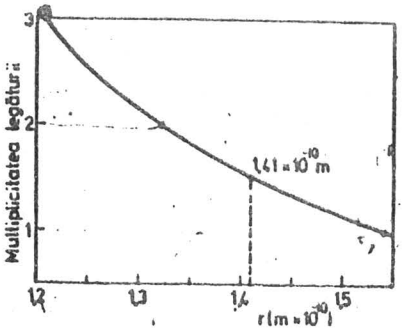
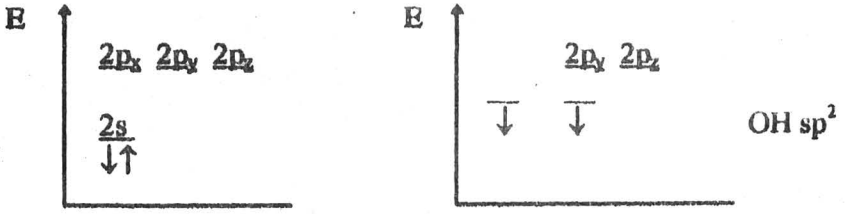


Figura 2. Variatia lungimii covalentei cu multiplicitatea ei in cazul legaturii C-C

2.7. Configuratia electronica a Be este $[He]2s^2$.



Structura electronica a atomului de Be in stare fundamentala

Structura electronica a atomului de Be in stare hibridizata

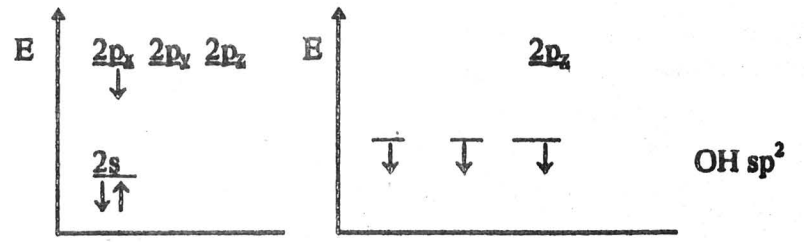
Se presupune ca la formarea $BeCl_2$ electronii $2s^2$ ai Be se decupleaza si trec intr-un orbital *p* inversandu-si spinul. Hibridizarea presupune aport de energie pentru decuplarea electronilor, promovarea si inversarea spinului electronului promovat. Acest consum de energie este compensat de energia care se degaja la formarea legaturilor prin OH. Legaturile prin OH sunt mult mai puternice decat legaturile prin OA nehibridizati deoarece in cazul OH,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care sunt orbitali mult mai extinsi in spatiu, integrala de acoperire are valoarea mult mai mare.

2.8. Configuratia electronica a B este: $[He]2s^2 2p^1$.

Ca si in cazul anterior, se produce decuplarea celor doi electroni *2s*, promovarea unuia din acesti electroni intr-un orbital *p* si reorientarea spinului. Se formeaza trei OH sp^2 ocupat fiecare cu cate un electron.



2.9.

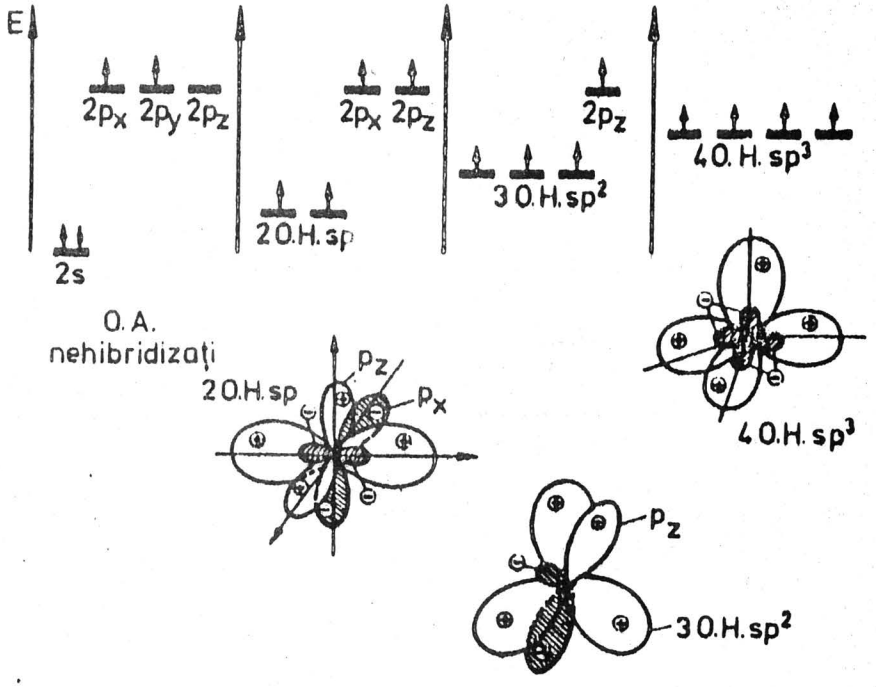


Figura 3. Tipurile de hibridizare caracteristice carbonului

2.10.

a) Da. De exemplu: NH_3, H_2O, SO_2.

b) Da. De exemplu: in CO_2 legatura σ se realizeaza prin OH *sp* iar legaturile π_{pp} prin OA *2p* mehibridizati.

c) Nu, deoarece in lobul negativ densitatea electronica fiind prea mica, acesta nu realizeaza acoperirea necesara formarii legaturii π.

d) Da. De obicei se combina linear pentru a forma OH, orbitali atomici cu densitati electronice diferite. De exemplu: atomul de S cand formeaza cei 6 OH sp^3d^2 in SF_6 se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

combina OA *3s* si *2p* ocupati cu cate o pereche de electroni; OA $3p_y$, $3p_z$ ocupati cu cate un singur electron si OA $3d(x^2-y^2)$ si $3d(z^2)$ liberi de electroni.

2.11. Iodul are sapte electroni de valenta (structura sa electronica este $[Kr]4d^{10}5s^25p^5$) si poate forma maxim sapte OH sp^3d^3 pe cand telurul are numai sase electroni de valenta (structura sa electronica este $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$) si poate forma maxim sase OH sp^3d^2.

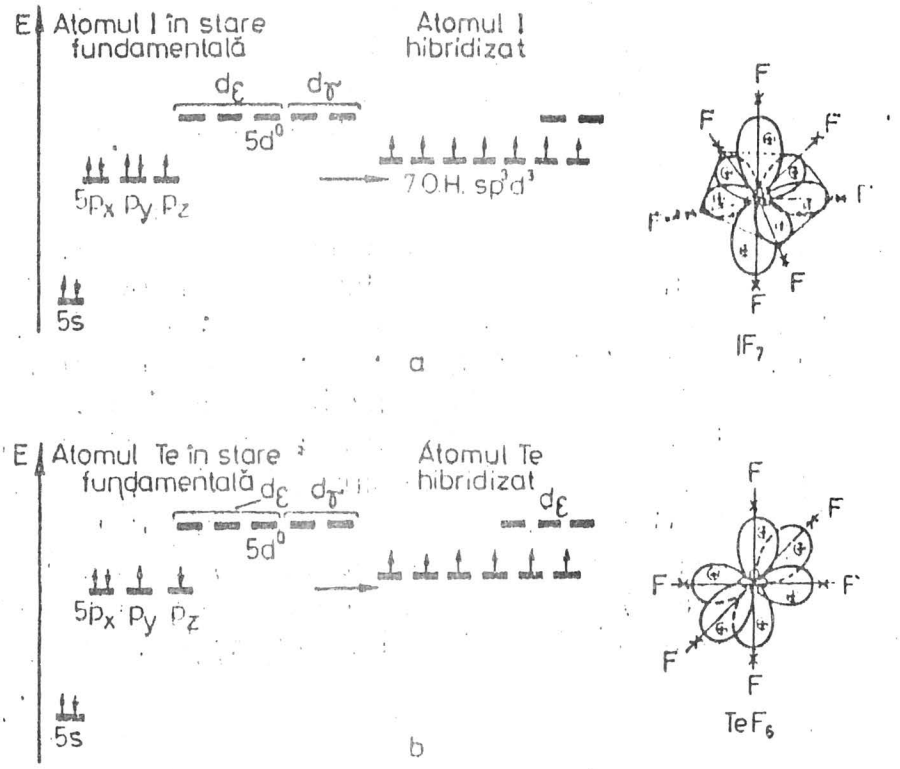


Figura 4. Energia relativa a OA si OH ai I in IF_7 si Te in TeF_6 si configuratiile spatiale ale moleculelor

2.12. a) sp^3; b)sp^3d^2; c) sp^3d; d) sp^3; e) sp^3d^2; f) sp^2; g) sp^3; h) sp^3d^3.

2.13.

a) Legatura σ este dirijata in spatiu. Daca un atom realizeaza mai multe legaturi σ acestea se orienteaza una fata de cealalta dupa directia OA cu care s-a realizat legaturile. In cazul H_2O si H_2S valoarea normala a unghiului de valenta este de 90° deoarece legaturile se realizeaza cu OA *2p* si respectiv *3p* din stratul de valenta al oxigenului si respectiv al sulfului, care sunt reciproc perpendiculari. In cazul oxigenului, datorita volumului atomic mic, daca unghiul de valenta ar fi de 90°, atomii de hidrogen ar fi destul de apropiati si intre ei ar apare forte de repulsie puternice, ceea ce duce la marirea unghiului de valenta. In MLV, cresterea unghiului de valenta se interpreteaza prin hibridizare. In apa, atomul de hidrogen este hibridizat sp^3 deci cele doua legaturi O-H ar trebui sa fie orientate spre varfurile unui tetraedru, deci la un unghi de 109,5°. In realitate, unghiul este micsorat pana la 104,5° datorita faptului ca perechile de electroni neparticipanti resping electronii legaturilor O-H fortandu-i sa se apropie. Volumul atomului de sulf este mult mai mare si legatura se realizeaza prin OA *3p* nehibridizati si in consecinta legaturile σ sulf-hidrogen sunt reciproc perpendiculare. In realitate si in cazul H_2S exista o respingere intre electronii celor doua legaturi S-H si unghiul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de valenta se mareste putin la 92°. Abia in cazul SeH_2 (Se are volumul atomic si mai mare) unghiul de valenta este de 90°.

b) Moleculele H_2O si H_2S sunt reprezentate in figura.

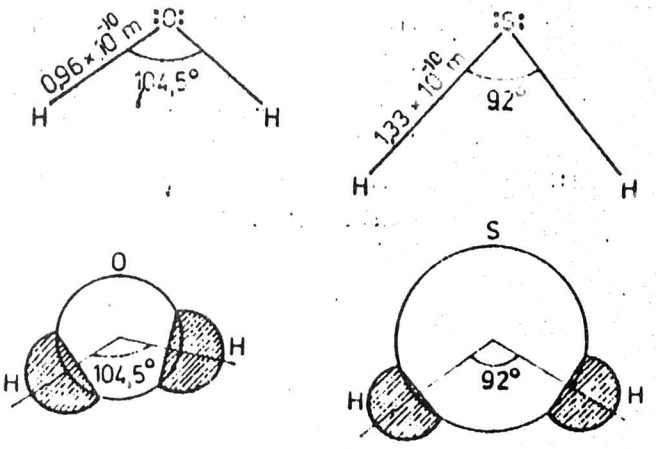


Figura 5. Configuratiile moleculelor H_2O si H_2S

Din figura se observa ca:

in H_2O $d_{H-H} = 2x0,96x10^{-10} \sin(104,5/2) = 1,52.10^{-10}$ m;

in H_2S $d_{H-H} = 2x1,33x10^{-10} \sin(92/2) = 1,91.10^{-10}$ m;

in H_2O daca HOH ar fi 90° $d_{H-H} = 2x1,33x10^{-10} \sin 45° = 1,36.10^{-10}$ m. La aceasta distanta fortele repulsive dintre protoni ar fi mai puternice.

2.14. a) $[Ne]3(sp^3d^2)^{12}$; b) $[Ne]3(sp^3d)^{10}$; c) $[Ne]3(sp^3d)^{10}$; d) $[Ne]3(sp^3)^6$; e) $[Kr]4d^{10}5(sp^3d^3)^{14}$; f) $[Kr]4d^{10}5(sp^3d^3)^{14}$; g) $[Kr]4d^{10}5(sp^3d^2)^{12}$.

2.15.

- Degenerescenta OH implicati in formarea legaturilor σ este: a) cinci; b) patru; c) sase; d) trei; e) sapte; f) doi.

- a) sp^3d - P in PCl_5;

b) sp_3 - Cl in ClO_4^-, N in NH_4^+, Ge in $GeCl_4$, B in BH_4^-;

c) sp^3d^2 - S in SF_6;

d) sp^2 - S in SO_3, N in NO_3^-; C in HCO_3^-, B in BO_3^{3-};

e) sp^3d^3 - I in IF_7;

f) sp - C in HCN; Be in $BeCl_2$.

2.16. Electronii neparticipanti la legaturile σ fie ca se afla in OA fie ca se afla in OH pot determina urmatoarele situatii:

- daca electronii sunt neimperechiati, ei pot forma legaturi π localizate sau delocalizate prin imperecherea spinului cu un electron de la alt atom;

- in cazuri rare electronii pot ramane neimperechiati;

- daca electronii sunt imperechiati pot forma legaturi π coordinative si legaturi dative sau retrodonoare localizate sau delocalizate.

In speciile moleculare date electronii neparticipanti la legaturi σ se comporta dupa cum urmeaza:

a) formeaza o legatura coordinativa prin perechea de electroni neparticipanti ai N din NH_3 cu orbitalul vacant al B din BF_3;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) formeaza o legatura π_{pp} delocalizata pe toate nucleele;
c) formeaza doua legaturi π_{pp} intre C si N (legatura tripla);
d) electronul impar ramane necuplat in monomer.

2.17. Urmatoarele specii contin legaturi tricentrice: a, b, d, e si g.

2.18. S-au stabilizat prin formare de legaturi coordinative urmatoarele specii: a, c, d, f.

B. Metoda OM

2.19.

Simbol	λ	Nr.lobilor cu care participa	OA din care provine	Observatii
σ	0	1	s, p, d, f	la formarea acestor legaturi poate participa orice tip de OA
π	1	2	p, d, f	OA de tip *s* nu pot participa la formarea acestor legaturi
δ	2	3	d, f	OA de tip *s* si *p* nu pot participa la formarea acestor legaturi
φ	3	4	f	la formarea lor pot participa numai OA de tip *f*

2.20.

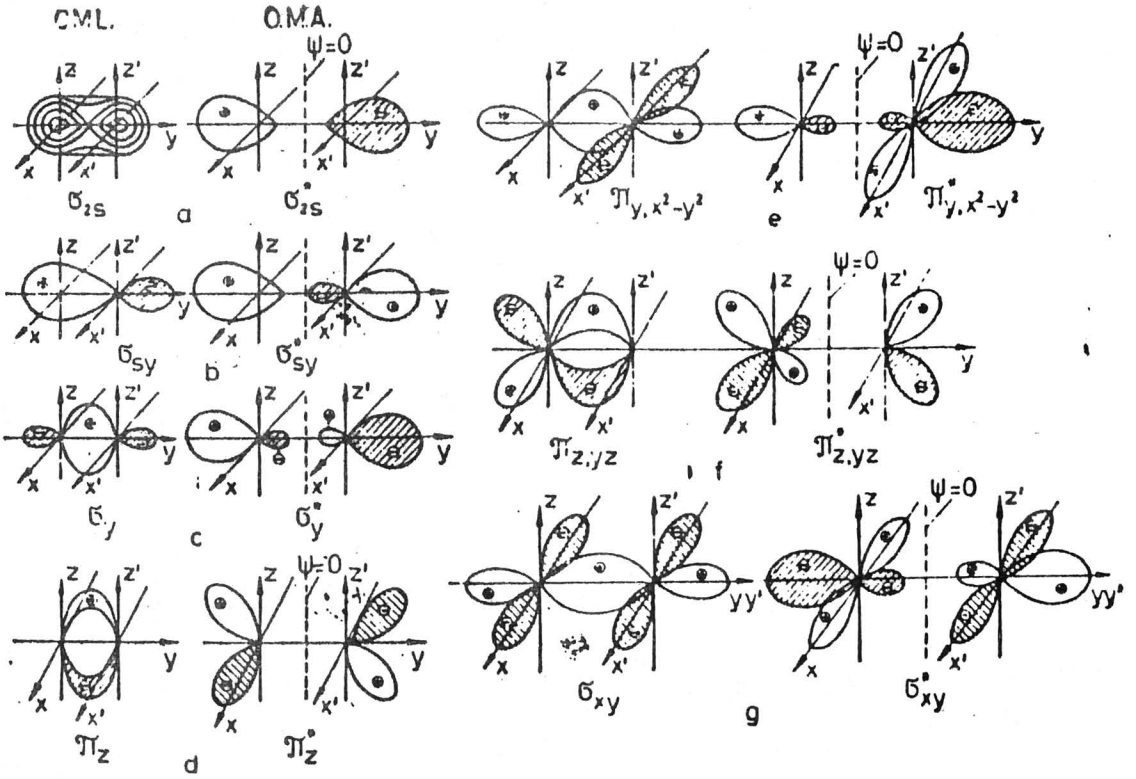


Figura 6. O.M.L. si O.M.A. rezultati prin contopirea unor O.A.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.21.

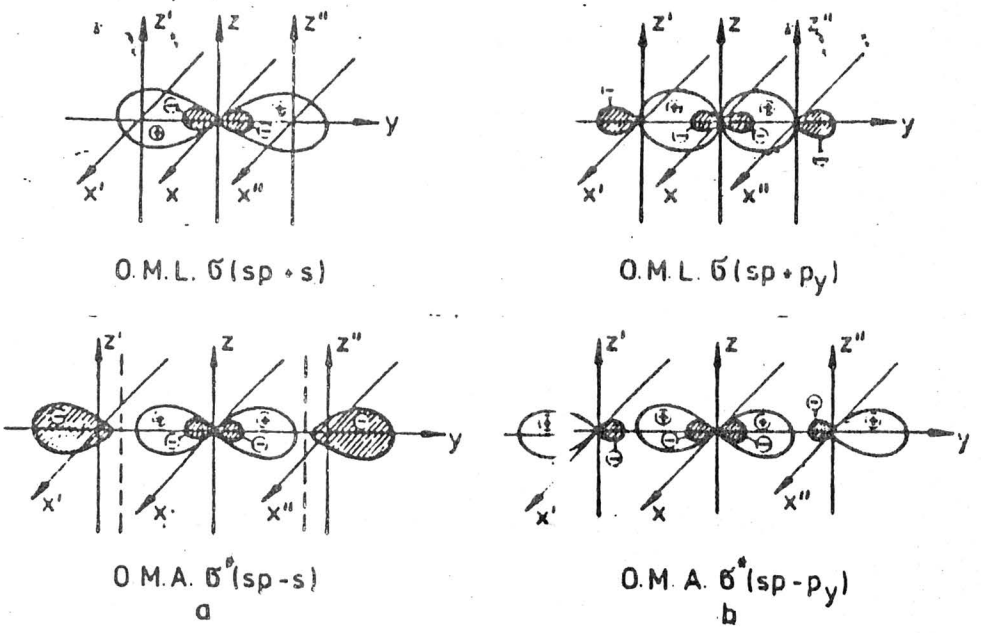


Figura 7. Formarea O.M. σ bicentrici prin O.H., interpretata in cadrul M.O.M.

2.22.

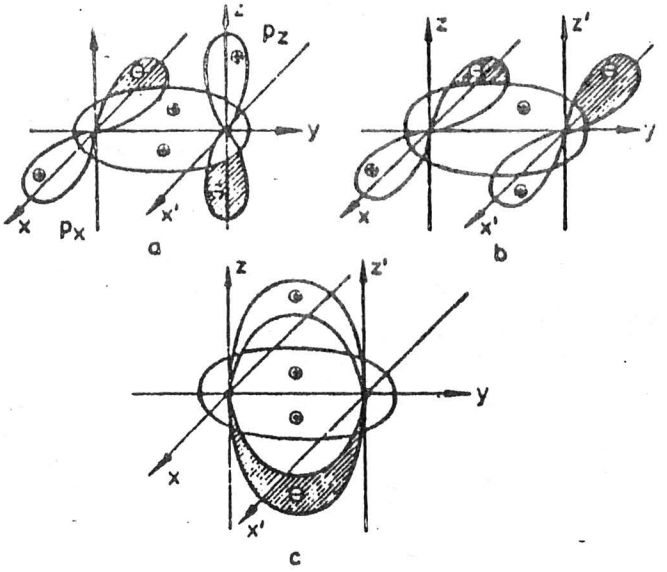


Figura 8. Orientarea reciproca a O.A. si posibilitatea formarii O.M. prin contopire

a) Legatura $\pi(p_x\text{-}p_z)$ nu se poate realiza pentru ca cei doi orbitali *p* care ar trebui sa se contopeasca sunt in planuri diferite.

b) Formarea a inca unei legaturi $\sigma(p_x\text{-}p_x)$ nu este posibila deoarece intre doi atomi nu se pot forma doua legaturi σ.

c) Formarea legaturii $\pi(p_z\text{-}p_z)$ este posibila pentru ca orientarea OA p_z este favorabila

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

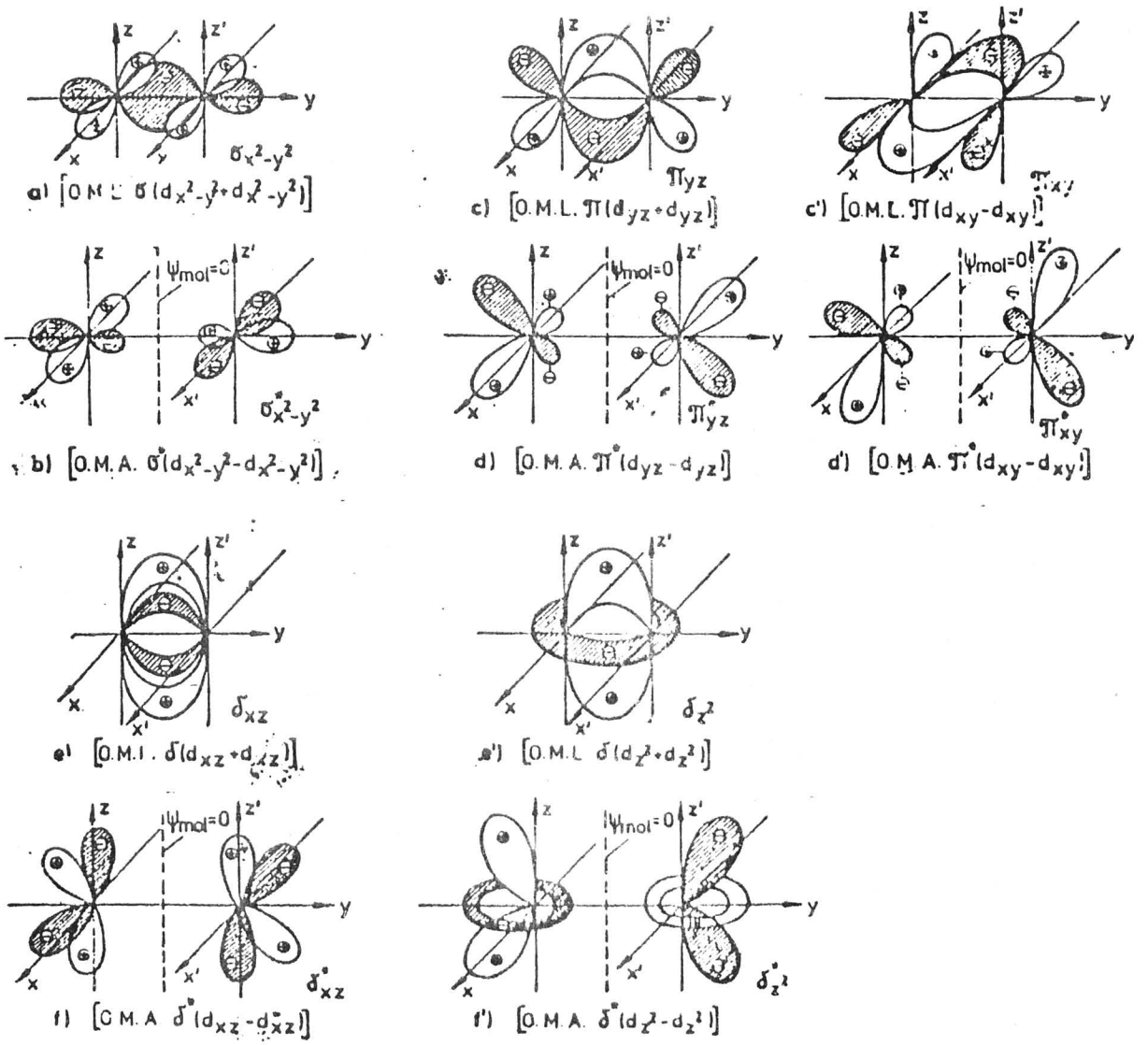


Figura 9. Diferiti O.M.L. si O.M.A.

Rezulta urmatorii OM: OML σ sau $\sigma(x^2-y^2)$ (a); OMA σ^* sau $\sigma^*(x^2-y^2)$ (b); OML π sau π_{yz} si π_{xy} (c, c'); OMA π^* sau π^*_{yz} si π^*_{xy} (d, d'); OML δ sau $\delta(z^2)$ (e, e'); si OMA δ^* sau $\delta^*(z^2)$ (f, f').

In total rezulta 10 OM.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.24.

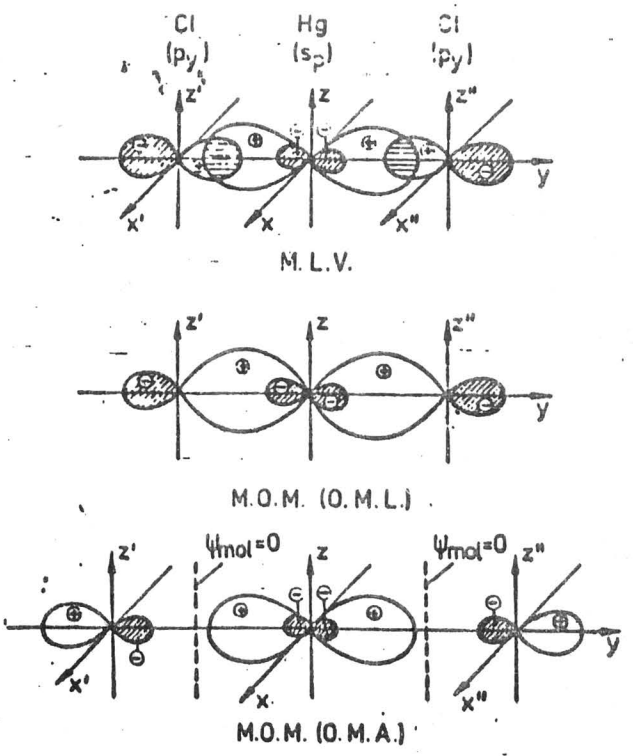
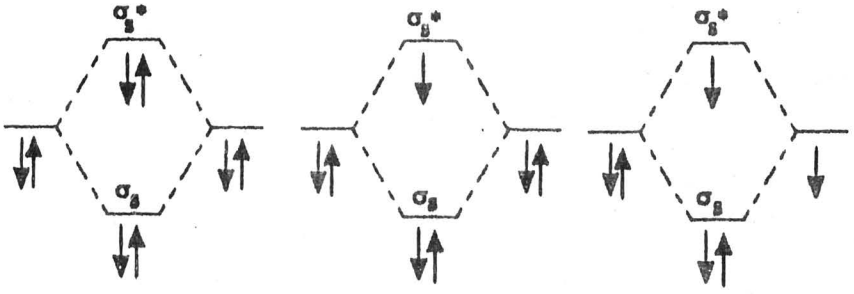


Figura 10. Reprezentarea moleculei de $HgCl_2$ conform MLV si MOM

2.25. Se calculeaza pentru cele trei cazuri ordinul de legatura (OL) sau multiplicitatea legaturii.

Pentru molecula He_2 OL = 0, deci o astfel de molecula nu poate sa existe. Pentru ionul He_2^+ OL = 1/2, se formeaza o jumatate de covalenta, deci astfel de specie moleculara poate exista (in tuburile de descarcari in He rarefiat). Pentru HeH situatia este similara.



He_2 OL = 1 - 1 = 0

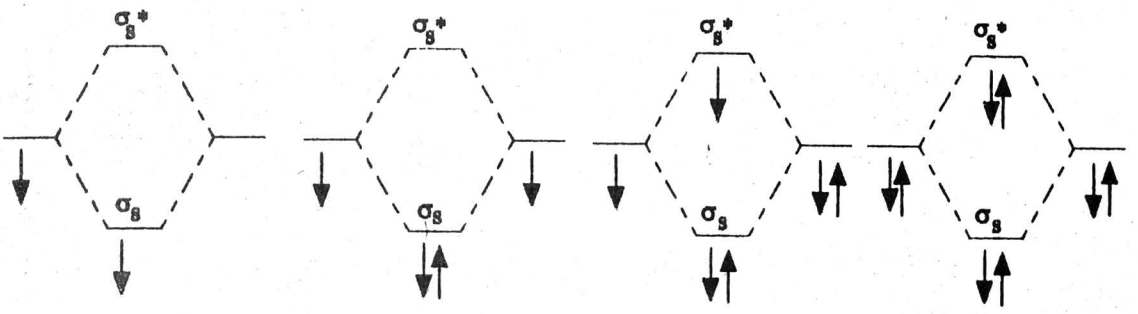
He_2^+ OL = 1 - 1/2 = 1/2

He HeH H OL = 1 - 1/2 = 1/2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

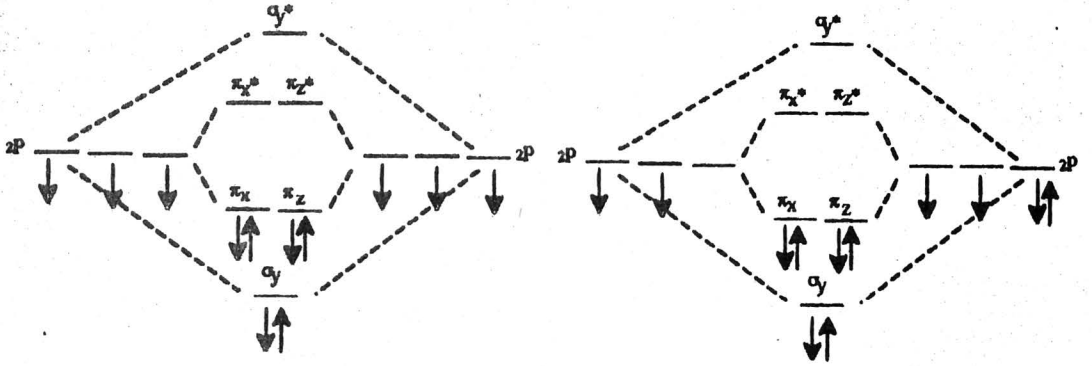
2.26.

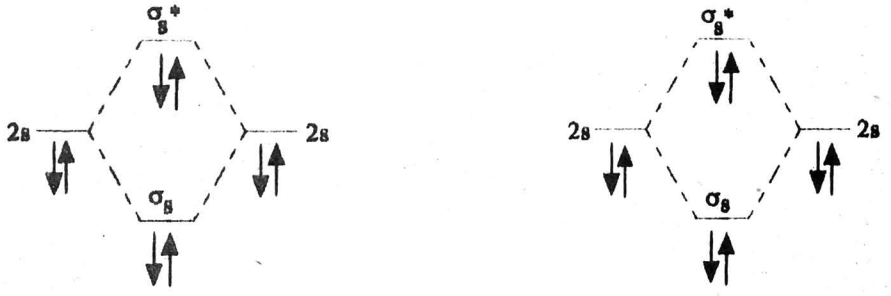
a) Daca OL dintre doi atomi identici este acelasi, lungimea covalentei sau lungimea legaturii este aceeasi.



OL = 1/2 - 0 = 1/2	OL = 1 - 0 = 1	OL = 1 - 1/2 = 1/2	OL = 1 - 1 = 0
$r = 1{,}06.10^{-10}$ m	$r = 0{,}73.10^{-10}$ m	$r = 1{,}06.10^{-10}$ m	nu exista

2.27.





OA	OM	OA
N	N_2	N

pentru N_2 OL = 4 - 1 = 3

OA	OM	OA
C	CO	O

pentru CO OL = 4 - 1 = 3

Ambele molecule au OL = 3, deci contin o tripla legatura. In cazul moleculei de CO, luand in considerare si alte date fizico-chimice (distanta experimentala C-O, valoarea momentului electric de dipol s.a.) se admite o rezonanta intre trei structuri limita: una covalenta cu legatura dubla, una semiionica cu simpla legatura si o a treia - polara cu legatura tripla.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.28.

a) Nu pot exista moleculele pentru care OL = 0 respectiv Be_2 si Ne_2.

b) Molecula cea mai stabila este N_2 care are OL = 3.

c) Sunt paramagnetice moleculele de C_2 si O_2 care au cate doi electroni neimperechiati.

d) Devin mai stabile prin ionizare acele molecule la care prin ionizare se pierd electronii din OMA si anume: Be_2^+, O_2^+, F_2^+ si Ne_2^+ (cationii Be_2^+ si Ne_2^+ pot avea o existenta reala in tuburile de descarcari electrice in gaze rarefiate.

Devin mai stabile prin aditia de electroni moleculele care au electroni neimperechiati in OML (C_2^- si C_2^{2-}, de exemplu in carbura de calciu).

2.29. Se reprezinta configuratia electronica a fiecarei specii moleculare a oxigenului si se calculeaza OL.

Pentru O_2^{2-} (14 e); $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2y}^2 \pi_{2x}^2 \pi_{2z}^2 \pi_{2x}^{*2} \pi_{2z}^{*2}$; OL = 4-3 = 1; O_2^{2-} este mai putin stabil decat O_2 pentru ca OL este de doua ori mai mic decat la molecula de oxigen; distanta internucleara este mai mare decat la O_2.

Pentru O_2^- (13 e); $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2y}^2 \pi_{2x}^2 \pi_{2z}^2 \pi_{2x}^{*2} \pi_{2z}^{*1}$; OL = 4-2-1/2 = 3/2; O_2^- este mai stabil ca O_2^{2-} dar mai instabil ca O_2. Distanta internucleara va fi cuprinsa intre distantele lui O_2^- si O_2^{2-}.

Pentru O_2 (12 e); $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2y}^2 \pi_{2x}^2 \pi_{2z}^2 \pi_{2x}^{*1} \pi_{2z}^{*1}$; OL = 4-1-2 1/2 = 2, deci molecula de oxigen este mai stabila decat cele doua specii anterioare si distanta internucleara este mai scurta decat la acestea.

Pentru O_2^+ (11 e); $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2y}^2 \pi_{2x}^2 \pi_{2z}^2 \pi_{2x}^{*1}$; OL = 4-1-1/2 = 5/2; are un electron mai putin in OMA π^* comparativ cu O_2, iar OL este mai mare ca la molecula O_2, deci specia O_2^+ este mai stabila si distanta internucleara este mai mica decat la O_2.

Pentru O_2^{2+} (10 e) $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2y}^2 \pi_{2x}^2 \pi_{2z}^2$; OL = 4-1 = 3; nu are electroni in OMA π^* si dintre toate aceste specii are multiplicitatea cea mai mare, distanta internucleara cea mai mica, deci este specia cea mai stabila.

C. Compusi ionici. Energia de retea

2.30. Energia degajata, in eV, in procesul X + 1e → X^- este:

pentru:	F	Cl	Br	I
	-3,45	-3,61	-3,36	-3,06

Energia consumata (in eV) in procesul M - 1e → M^+, unde M reprezinta metalele alcaline (metalele cu cea mai mica energie de ionizare) este:

pentru:	Li	Na	K	Rb	Cs
	5,30-	5,138	4,339	4,176	3,893

Din analiza acestor valori rezulta ca nici-o pereche anion-cation, in care anionul provine de la un halogen (halogenii fiind cele mai electronegative elemente din sistem), nu se poate forma cu degajare de energie deoarece in orice "combinare" posibila energia de ionizare (care se consuma) este mai mare decat afinitatea de electron (energie care se degaja).

Din analiza datelor din tabel rezulta ca formarea oricarei perechi anion-cation prin transfer de electroni este un proces endoterm pentru ca in toate cazurile $E_i > A$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.31.

$$E_i - A = 3,89 - 3,61 = +0,28 \text{ eV}$$

Aplicam relatia pentru calculul energiei potentiale a atractiei coulombiene:

$$E_{pc} = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

unde: $1 \text{ eV} = 1,602.10^{-19} \text{ J}$

$e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$

$\varepsilon_o = 8,854.10^{-}12.F.m^{-1}$ (permitivitatea vidului)

$$r = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o E_{pc}} = \frac{(1,6.10^{-19})^2}{4x3,14x8,85x10^{-12}x0,28x(1,602x10^{-19})} = 0,0514.10^{-7} \text{ m} = 51,4.10^{-10} \text{ m}$$

$$\frac{51,4.10^{-10}}{1,81.10^{-10}} = 28,4$$ decat raza ionului de clor.

2.32.

$$E_i - A = 5,13 - 3,61 = +1,52 \text{ eV}$$

Aplicam relatia pentru calculul energiei potentiale a atractiei coulombiene:

$$E_{pc} = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

$$r = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o E_{pc}} = \frac{(1,6.10^{-19})^2}{4x3,14x8,85x10^{-12}x1,52x(1,602x10^{-19})} = 0,0094.10^{-7} \text{ m} = 9,4.10^{-10} \text{ m}$$

$$\frac{9,4.10^{-10}}{1,81.10^{-10}} = 5,19$$ fata de raza Cl^-

2.33. **Clorura de sodiu cristalizeaza intr-o retea cubica cu fete centrate si centrata intern, in care fiecare ion de Na^+ este inconjurat de 6 ioni Cl^- situati la distanta *r* si invers adica NC = 6. Ionii Na^+ ocupa centrul cubului si mijlocul muchiilor, iar ionii Cl^- ocupa centrul fetelor si colturile cubului.**

Clorura de cesiu cristalizeaza intr-o retea cubica centrata intern.

a)

$$U = - \frac{N.A.e^2}{4\pi\varepsilon_o r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

unde: **N = numarul lui Avogadro**

A = constanta luiMedelung

$e = 1,602.10^{-19}$ C - sarcina elementara

$\varepsilon_o = 8,854.10^{-12}.F.m^{-1}$ - permitivitatea vidului

r = distanta de echilibru

n = coeficientul repulsiv, indica descresterea energiei de interactie repulsiva cu distanta in retea

Pentru NaCl:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}\text{x}1{,}747\text{x}(1{,}602.10^{-19})^2}{4\text{x}3{,}14\text{x}8{,}854.10^{-12}\text{x}2{,}81.10^{-10}}\left(1-\frac{1}{8{,}7}\right) = -764{,}8 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Pentru CsCl:

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}\text{x}1{,}763\text{x}(1{,}602.10^{-19})\text{x}10^{-3}}{4\text{x}3{,}14\text{x}8{,}854.10^{-12}\text{x}3{,}56.10^{-1}}\left(1-\frac{1}{11}\right) = -625{,}8 \text{ KJ mol}^{-1}$$

b) Energia de retea este mai mare in cazul NaCl deoarece distanta internucleara de echilibru este mai mica.

c) Temperatura de topire este mai inalta in cazul NaCl deoarece energia de retea care reflecta taria legaturii dintre ioni este mai mare.

d) Stiind ca energia de retea creste cu scaderea razei cationului (pentru acelasi anion) in seria halogenurilor metalelor alcaline, este de asteptat ca temperaturile de topire pentru clorurile metalelor alcaline sa descreasca in grupa de sus in jos, adica de la NaCl la CsCl.

Intr-adevar, experimental se constata urmatoarea variatie a temperaturii de topire in seria clorurilor metalelor alcaline:

M^ICl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
p.t.,°C	801	776	715	646

La aceeasi concluzie se poate ajunge luand in considerare fenomenul de polarizare care este unul din factorii care influenteaza alegerea tipului de retea si deci energia de retea. Toate proprietatile compusilor ionici cristalini (temperatura de topire, temperatura de descompunere termica, numarul de coordinare s.a.) sunt influentate de actiunea polarizanta a cationului si deformabilitatea anionului.

In cazul clorurilor metalelor alcaline, actiunea polarizanta a ionilor M^+ scade cu cresterea razei si deci in acelasi sens se diminueaza fortele de polarizare si scad temperaturile de topire.

2.34. Se foloseste relatia Born-Lande pentru cazul cand fortele de retea sunt preponderent electrostatice:

$$U = -\frac{N.A.e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

unde: N = numarul lui Avogadro
A = constanta luiMedelung
$e = 1{,}602.10^{-19}$ C - sarcina elementara
$\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}$.F.m^{-1} - permitivitatea vidului
r = distanta de echilibru
n = coeficientul repulsiv, indica descresterea energiei de interactie repulsiva cu distanta in retea

sau

$$U = -\frac{N.A.e^2z^-z^+}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$ pentru ioni de sarcina z^+ si z^-

Pentru LiF:

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}\text{x}1{,}746\text{x}(1{,}602.10^{-19})^2\text{x}10^{-3}}{4\text{x}3{,}14\text{x}8{,}854.10^{-12}\text{x}2{,}31.10^{-10}}(1-1/7) = -900 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru MgF_2, $z^+ = 2$

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}x4{,}816x2x(1{,}602.10^{-19})^2x10^{-3}}{4x3{,}14x8{,}854.10^{-12}x3{,}08.10^{-10}}(1-1/7) = -3618\ KJ.mol^{-1}$$

In cazul MgF_2 energia de retea este de circa 4 ori mai mare decat la LiF deoarece in cazul MgF_2 reteaua cristalina este mai compacta, constanta lui Madelung este mai mare, iar sarcina cationului este dubla, ceea ce conduce la un fenomen de polarizare mai intens si deci la forte de atractie mai puternice in conditiile in care razele celor doi cationi au valori apropiate raza ionului Li^+ este $0{,}60.10^{-10}$ m, iar raza ionului Mg^{2+} este $0{,}65.10^{-10}$ m.

Valorile temperaturilor de topire determinate experimental sunt pentru LiF 780°C si pentru MgF_2 1396°C, deci practic dubla comparativ cu LiF.

2.35.

$$U = -\frac{N.A.e^2}{4\pi\varepsilon_o r}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

unde: N = numarul lui Avogadro
A = constanta luiMadelung
$e = 1{,}602.10^{-19}$ C - sarcina elementara
$\varepsilon_o = 8{,}854.10^{-12}.F.m^{-1}$ - permitivitatea vidului
r = distanta de echilibru
n = coeficientul repulsiv, indica descresterea energiei de interactie repulsiva cu distanta in retea

Pentru LiCl:

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}x1{,}747x(1{,}602.10^{-19})^2x10^{-3}}{4x3{,}14x8{,}854.10^{-12}x2{,}57.10^{-10}}(1-1/7) = -809{,}5\ KJ.mol^{-1}$$

Pentru NaCl:

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}x1{,}747x(1{,}602.10^{-19})^2}{4x3{,}14x8{,}854.10^{-12}x2{,}81.10^{-10}}(1 - 1/8{,}7) = -764{,}8\ KJ\ mol^{-1}$$

Pentru KCl:

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}x1{,}750x(1{,}602.10^{-19})^2x10^{-3}}{4x3{,}14x8{,}854.10^{-12}x3{,}14.10^{-10}}(1-1/9) = -687{,}7\ KJ.mol^{-1}$$

Pentru RbCl:

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}x3{,}29x(1{,}602.10^{-19})^2x10^{-3}}{4x3{,}14x8{,}854.10^{-12}x3{,}29.10^{-10}}(1-1/9{,}5) = -663{,}1\ KJ.mol^{-1}$$

Pentru CsCl:

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}x1{,}763x(1{,}602.10^{-19})x10^{-3}}{4x3{,}14x8{,}854.10^{-12}x3{,}56.10^{-1}}(1 - 1/11) = -625{,}8\ KJ\ mol^{-1}$$

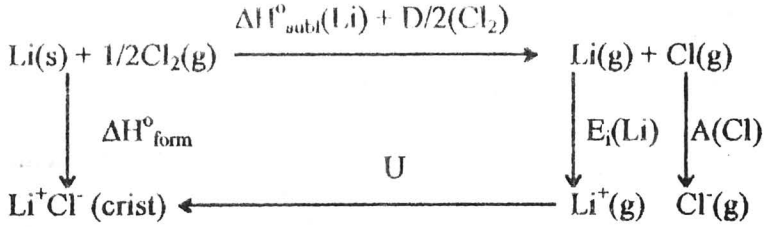
Energia de retea (in $KJ.mol^{-1}$) scade pe masura ce creste raza cationului in ordinea:

LiCl	>	NaCl	>	KCl	>	RbCl	>	CsCl
-809,5		-764,8		-687,7		-663,1		-625,8

Scade mai mult de la LiCl la NaCl si la KCl, apoi scade mai lent, pe masura ce si raza cationului creste mai lent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.36. Se reprezinta ciclul Haber-Born si se calculeaza ΔH^o_{form}:



Pentru LiCl: $\Delta H^o_{form} = \Delta H^o_{subl}(Li) + D/2Cl_2 + E_i(Li) + A(Cl) + U$

$\Delta H^o_{form} = 163,3 + 239/2 + 5,39x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} -$
$3,78x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} - 809,5 = -319,14$ **KJ.mol^{-1}**

Pentru NaCl: $\Delta H^o_{form} = 108 + 239/2 + 5,14x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} -$
$3,78x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} - 764,8 = -407,1$ **KJ.mol^{-1}**

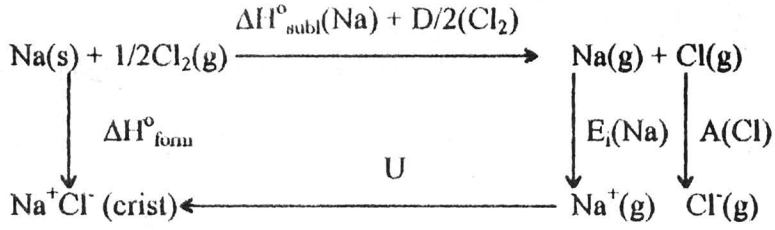
Pentru KCl: $\Delta H^o_{form} = 82,9 + 239/2 + 4,34x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} -$
$3,78x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} - 687,7 = -431,54$ **KJ.mol^{-1}**

Calculand in acelasi mod se obtine:

Pentru RbCl: $\Delta H^o_{form} = -426,49$ KJ.mol^{-1}

Pentru CsCl: $\Delta H^o_{form} = -416,98$ KJ.mol^{-1}

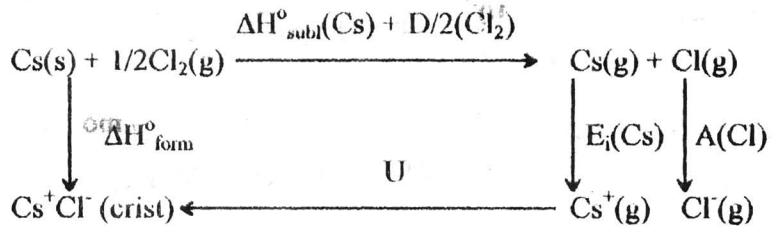
2.37. Se reprezinta ciclul Haber-Born:



$\Delta H^o_{form} = \Delta H^o_{subl} + D/2 + E_i(Na) + A(Cl) + U =$
$= 108 + 239/2 + 5,14x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} - 3,78x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} -$
$- 764,8 = -407,1$ KJ.mol^{-1}

Valoarea rezultata concorda foarte bine cu valoarea experimentala.

2.38.



Stiind ca 1 eV = $1,602x10^{-19}$ J

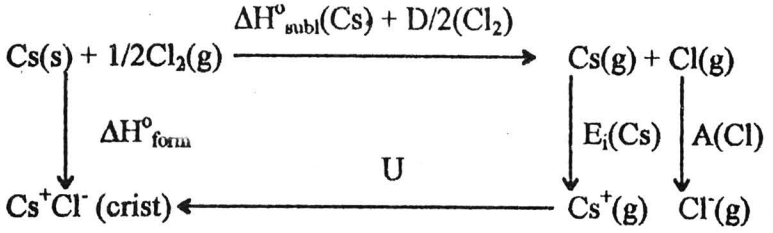
se aplica relatia:

$\Delta H^o_{form}(CsCl) = \Delta H^o_{subl}(CsCl) + D/2(Cl_2) + E_i(Cs) + A(Cl) + U = -446 = 53,1 + 239/2 +$
$+3,89x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} - U = -407,1$ KJ.mol^{-1}

$U_{CsCl} = -624,7$ KJ.mol^{-1}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.39. Se reprezinta ciclul Haber-Born:



Datele necesare pentru calculul entalpiei de sublimare a cesiului metalic (ΔH°_{subl} in $KJ.mol^{-1}$) sunt:

$D/2(Cl_2) = +119,5\ KJ.mol^{-1}$

$E_i = +3,89\ eV$

$A = -3,78\ eV$

$U = -624\ KJ.mol^{-1}$

$\Delta H^\circ_{form} = -446\ KJ.mol^{-1}$

$\Delta H^\circ_{form}(CsCl) = \Delta H^\circ_{subl}(Cs) + D/2(Cl_2) + E_i(Cs) + A(Cl) + U(CsCl) =$

$\Delta H^\circ_{subl}(Cs) = \Delta H^\circ_{form}(CsCl) - 1/2D(Cl_2) - E_i(Cs) - A(Cl) - U(CsCl)_{crist}$

$\Delta H^\circ_{subl}(Cs) = -446 - 239/2 - 3,89x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} +$

$+ 3,78x1,602.10^{-19}x6,02.10^{23}x10^{-3} + 624 = 53,1\ KJ.mol^{-1}$

Aceasta valoare concorda satisfacator (acelasi ordin de marime) cu valoarea determinata experimental.

2.40.

a) Calitativ, temperatura de topire mult mai ridicata a MgO fata de temperatura de topire a MgF_2 se poate explica prin contributia polarizarii ionilor la fortele interionice. Ionul O^{2-} avand sarcina negativa mai mare decat ionul fluorura, este mai deformabil. Deci in cazul MgO apar forte de polarizare mai intense, ceea ce intareste legatura dintre ioni din retea si deci este necesara o temperatura mai ridicata pentru distrugerea lor.

b) Se foloseste relatia lui Born-Lande:

$$U = -\frac{N.A.e^2 z^- z^+}{4\pi\varepsilon_o r}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

unde: N = numarul lui Avogadro

A = constanta luiMedelung

$e = 1,602.10^{-19}$ C - sarcina elementara

$\varepsilon_o = 8,854.10^{-12}.F.m^{-1}$ - permitivitatea vidului

r = distanta de echilibru

n = coeficientul repulsiv, indica descresterea energiei de interactie repulsiva cu distanta in retea

z^-, z^+ = sarcinile ionilor

Pentru MgF_2:

$$U = -\frac{6,023.10^{23}x4,816x2x(1,602.10^{-19})^2x10^{-3}}{4x3,14x8,854.10^{-12}x3,08.10^{-10}}\left(1 - \frac{1}{7}\right) = -3618\ KJ\ mol^{-1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru MgO:

$$U = -\frac{6{,}023.10^{23}x4{,}5x4x(1{,}602.10^{-19})^2x10^{-5}}{4x3{,}14x8{,}854.10^{-12}x2{,}05.10^{-10}}\left(1-\frac{1}{8}\right) = 10679\ KJ\ mol^{-1}$$

Se constata ca energia de retea a MgO este de aproape trei ori mai mare decat energia de retea a MgF_2, ceea ce presupune o temperatura de topire mult mai ridicata.

2.41. Entalpia de hidratare se calculeaza cu relatia:

$$\Delta H_{diz} = \Delta H_{hidr} - U$$

sau

$$\Delta H_{diz}(MCl) = \Delta H_{hidr}(M^+) + \Delta H_{hidr}(Cl^-) - U(MCl)$$
$$\Delta H_{diz}(LiCl) = \Delta H_{hidr}(Li^+) + \Delta H_{hidr}(Cl^-) - U(LiCl)$$
$$\Delta H_{diz}(LiCl) = -(518+368) - (-809,5) = -76,5\ KJ.mol^{-1}$$
$$\Delta H_{diz}(NaCl) = \Delta H_{hidr}(Na^+) + \Delta H_{hidr}(Cl^-) - U(NaCl)$$
$$\Delta H_{diz}(NaCl) = -(410+368) + 762,5 = -15,5\ KJ.mol^{-1}$$
$$\Delta H_{diz}(KCl) = \Delta H_{hidr}(K^+) + \Delta H_{hidr}(Cl^-) - U(KCl)$$
$$\Delta H_{diz}(KCl) = -(322+368) + 687,7 = -2,3\ KJ.mol^{-1}$$

Se observa din valorile rezultate ca energia de hidratare scade pe masura ce creste raza cationului. Odata cu cresterea razei cationului scade efectul termic al dizolvarii.

2.42. Entalpia de hidratare se calculeaza cu relatia:

$$\Delta H_{diz}(MX) = \Delta H_{solv}(X^-) + \Delta H_{solv}(M^+) - U$$
$$\Delta H_{diz}(LiF) = \Delta H_{solv}(F^-) + \Delta H_{solv}(Li^+) - U$$
$$-125,8 = \Delta H_{solv}(Li^+) - 12,6 + \Delta H_{solv}(Li^+) + 900$$
$$\Delta H_{solv}(Li^+) = -(125,8 + 900 - 12,6)/2 = -506,6\ KJ.mol^{-1}$$
$$\Delta H_{diz}(MgF_2) = 2\Delta H_{solv}(F^-) + \Delta H_{solv}(Mg^{2+}) - U$$
$$\Delta H_{solv}(F^-) = \Delta H_{solv}(Li^+) - 12,6 =$$
$$= -208,2 = 2(\Delta H_{solv}(Li^+) - 12,6) + \Delta H_{solv}(Mg^{2+}) + 3618$$
$$\Delta H_{solv}(Mg^{2+}) = -208,2 - 3618 - 2(\Delta H_{solv}(Li^+)) + 2x12,6$$
$$\Delta H_{solv}(Mg^{2+}) = -208,2 - 3618 + 2x519,2 = 2787,8\ KJ.mol^{-1}$$

Afirmatia este corecta. Cationul Mg^{2+} se hidrateaza mai puternic pentru ca are sarcina de doua ori mai mare decat sarcina cationului Li^+.

2.43.

a) Energia de retea (in $KJ.mol^{-1}$) scade in ordinea:

LiCl	>	NaCl	>	KCl	>	RbCl
-809,5		-764,8		-687,7		-663,1

si deci solubilitatea creste de la LiCl la RbCl.

b) In seria halogenurilor de argint, crescand raza anionului de la F^- la I^-, creste deformabilitatea acestuia, creste polarizarea si implicit caracterul covalent al legaturii. Deci solubilitatea scade de la AgF la AgI.

c) In seria acestor sulfuri se modifica sarcina cationului. Pe masura ce creste sarcina pozitiva a cationului, se intensifica polarizarea si creste caracterul covalent al legaturii. Solubilitatea scade de la Na_2S la CaS la Al_2S_3.

d) In seria acestor compusi ai arseniului, creste deformabilitatea anionului odata cu cresterea razei si deci in seria $As_2O_3 \rightarrow As_2S_3 \rightarrow As_2Se_3$ creste caracterul covalent al legaturii datorita polarizarii ionilor si odata cu aceasta va scadea solubilitatea compusului ionic. As_2O_3 este mai solubil in apa decat As_2S_3, iar aceasta este mai solubila decat As_2Se_3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.44.

$A_{Na} = 23$; $A_{Cl} = 35,5$; $M_{NaCl} = 58,5$ g/mol

a) Acestui cub ii apartin un numar de N ioni Na^+ si N ioni Cl^-.

Ionii de sodiu ocupa centrul cubului si mijlocul fiecarei muchii:

$$N(Na^+) \rightarrow 1 + 12.1/4 = 4$$

Ionii de clor ocupa colturile cubului si centrul fiecarei fete:

$$N(Cl^-) \rightarrow 8.1/8 + 6.1/2 = 4$$

b)
$$\rho_t = \frac{4.58,5}{6,02.10^{23}(5,63.10^{-8})^3} = 2,177 \text{ g/cm}^3$$

c) Procentul de volum neocupat, V_u:

$$\%V_u = 100 - 99,4 = 0,6\%$$

$$0,6\% = \frac{d_t - d_p}{d - L} = \frac{2,177 - d_p}{2,77}$$

$$\rho_p = 2,164 \text{ g/cm}^3$$

2.45.

$$\rho = \frac{m}{V}; \qquad M_{CaO} = 56; \qquad \rho = \frac{\frac{56.4}{6,023.10^{23}}}{(4,81.10^{-8})^3} = 3,35 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{1 \text{ cm}^3}{V} = \frac{3,35}{56}; \qquad V = 16,72 \text{ ml/mol}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. PROPRIETATILE MOLECULELOR SI IONILOR

-3.1.

Simbol	Z	Sarcina miezului atomic	n_{ef}	$E = -13 \frac{z^2}{n_{ef}^2}$ (in eV)	χE dupa Pauling ↓ scade
F	9	7	2	-166,6	4
Cl	17	7	3	-74,0	3
Br	35	7	3,7	-48,7	2,8
I	53	7	4	-41,65	2,5

In grupa halogenilor, energia de interactie dintre miezul atomic si electronii stratului de valenta scade pe masura ce raza atomica creste (creste n_{ef}). Valoarea negativa a energiei indica faptul ca intre miezul atomic si electronii stratului de valenta, interactiunile sunt intotdeauna de atractie. Cu cat aceasta valoare este mai mare, fortele de atractie sunt mai puternice si elementul este mai electronegativ.

3.2.

Simbol	Z	Sarcina miezului atomic	n_{ef}	$E = -13 \frac{z^2}{n_{ef}^2}$ (in eV)	χE dupa Pauling ↑ creste
Na	11	1	3	-1,51	0,9
Mg	12	2	3	-6,04	1,2
Al	13	3	3	-13,6	1,5
Si	14	4	3	-24,2	1,8
P	15	5	3	-37,8	2,1
S	16	6	3	-54,4	2,5
Cl	17	7	3	-74,0	3

In perioade sarcina miezului atomic (z) creste si determina o crestere importanta a energiei de interactiune dintre miezul atomic si electronii stratului de valenta, ceea ce determina o crestere puternica a electronegativitatii a elementelor, in perioada de la grupa I-a la grupa a VII-a principale.

Analizand coeficientii de electronegativitate (dupa Pauling) se observa aceeasi variatie, acesti coeficienti cresc de la 0,9 la sodiu la 3 la clor.

3.3.

a) Deplasarea electronilor se poate aprecia cu ajutorul relatiei:

$E_i(X) - E_i(M)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Spre exemplificare se va efectua calculul numai pentru fluor si iod, halogenii cu cea mai mare si respectiv cea mai mica electronegativitate.

$E_p(F) - E_p(Na) = -166,6 + 1,51 = -165,09$
$E_p(F) - E_p(Mg) = -166,6 + 6,04 = -160,56$
$E_p(F) - E_p(Al) = -166,6 + 13,6 = -153,00$
$E_p(F) - E_p(Si) = -166,6 + 24,2 = -142,4$
$E_p(F) - E_p(P) = -166,6 + 37,8 = -128,8$
$E_p(F) - E_p(Na) = -166,6 + 54,4 = -112,2$
$E_p(I) - E_p(Na) = -41,65 + 1,51 = -40,14$
$E_p(I) - E_p(Mg) = -41,65 + 6,04 = -35,61$
$E_p(I) - E_p(Al) = -41,65 + 13,6 = -28,05$
$E_p(I) - E_p(Si) = -41,65 + 24,2 = -17,45$
$E_p(I) - E_p(P) = -41,65 + 37,8 = -3,85$
$E_p(I) - E_p(S) = -41,65 + 54,4 = +12,75$

Deplasarea electronilor va fi maxima pentru perechea Na-F (-165,09) pentru care si diferenta dintre coeficientii de electronegativitate este maxima.

Se mai observa ca polarizatia creste paralel cu diferenta dintre valorile energiilor potentiale de interactie, adica paralel cu cresterea diferentei dintre coeficientii de electronegativitate.

Cea mai mica diferenta se constata la perechea P-I (-3,85), deci in acest caz deplasarea electronilor de legatura este minima.

b) Atomii de Na si F se gasesc in grupe extreme ale sistemului periodic, iar atomii de P si I in grupe apropiate.

c) Nu exista nici-o pereche E-X la care diferenta dintre energiile potentiale de interactie sa fie nule.

d) Concluziile ce se pot trage pe baza diferentei dintre energiile potentiale de interactie sunt identice cu cele ce se pot trage pe baza diferentei dintre coeficientii de electronegativitate, adica dupa metoda lui Pauling. Astfel, pentru perechea F-Na: $\chi_F - \chi_{Na} = 4 - 0,9 = 3,1$ este cea mai mare valoare gasita, iar pentru perechea P-I: $\chi_I - \chi_P = 2,5 - 2,1 = 0,4$ este cea mai mica valoare gasita.

3.4.

a)	b)	c)	d)	e)
$N \rightarrow F$	$H \rightarrow O$	$O \rightarrow F$	$F \leftarrow Cl$	$S \rightarrow O$
$N \leftarrow H$	$H \rightarrow S$	$O \leftarrow Cl$	$Cl \leftrightarrow N$	$S \rightarrow Cl$
$N \rightarrow O$	$H \rightarrow C$	$O \leftarrow C$	$Cl \leftarrow Se$	$S \leftrightarrow C$

3.5. Excesul, respectiv deficitul de sarcina negativa se stabileste prin calcularea procentului de caracter ionic, dupa metoda lui Pauling.

$\chi_A - \chi_B = \Delta\chi$ se stabileste i corespunzator lui $\Delta\chi$ (vezi anexa 6)
$\chi_F - \chi_{Cl} = 4,0 - 3,0 = 1,0 \rightarrow i = 22\% \rightarrow \pm\delta = \pm 0,22$
$\chi_F - \chi_{Br} = 4,0 - 2,8 = 1,2 \rightarrow i = 30\% \rightarrow \pm\delta = \pm 0,30$
$\chi_F - \chi_I = 4,0 - 2,5 = 1,5 \rightarrow i = 43\% \rightarrow \pm\delta = \pm 0,43$
$F^{(-0,22)}$-$Cl^{(+0,22)}$; $F^{(-0,30)}$-$Br^{(+0,30)}$; $F^{(-0,43)}$-$I^{(+0,43)}$.

3.6.

$\chi_F - \chi_H = 4,0 - 2,1 = 1,9 \rightarrow i = 59\% \rightarrow \pm\delta = \pm 0,59$
$\mu_{H-F} = 0,59 \times 1,602.10^{-19} \times 0,92.10^{-10} = 8,69.10^{30}$ c.m.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\chi_{Cl} - \chi_H = 3,0 - 2,1 = 0,9 \rightarrow i = 19\% \rightarrow \pm\delta = \pm 0,19$
$\mu_{H-Cl} = 0,19 \times 1,602.10^{-19} \times 0,92.10^{-10} = 3,86.10^{-30}$ c.m.

$\chi_{Br} - \chi_H = 2,8 - 2,1 = 0,7 \rightarrow i = 12\% \rightarrow \pm\delta = \pm 0,12$
$\mu_{H-Br} = 0,12 \times 1,602.10^{-19} \times 1,42.10^{-10} = 2,69.10^{-30}$ c.m.
$\chi_I - \chi_H = 2,5 - 2,1 = 0,4 \rightarrow i = 4\% \rightarrow \pm\delta = \pm 0,04$
$\mu_{H-I} = 0,04 \times 1,602.10^{-19} \times 1,42.10^{-10} = 1,03.10^{-30}$ c.m.

Momentele de dipol electrice scad in seria hidracizilor pe masura ce scade electronegativitatea halogenului. Se observa ca desi distanta internucleara creste de la HF la HI polaritatea moleculelor scade, datorita descresterii diferentei dintre electronegativitatile halogenului si hidrogenului. Aceasta concluzie poate fi considerata ca o regula general valabila pentru seriile de substante chimice omoloage.

3.7.

a) In problema 3.6 s-a calculat $\mu_{H-Cl} = 3,86.10^{-30}$ c.m. Aceasta valoare este cu 7,2% mai mare decat valoarea experimentala, ceea ce inseamna o concordanta buna.

b) Daca legatura dintre hidrogen si clor ar fi ionica, ar insemna ca sarcina electrica a clorului ar fi $\delta = -1$ si a hidrogenului $\delta = +1$, iar distanta dintre aceste sarcini ar fi egala cu lungimea legaturii covalente H-Cl ($1,28.10^{-10}$ m).

$$\mu = 1,602.10^{-19} \times 1,28.10^{-10} = 20,5.10^{-30} \text{ c.m.}$$

c) $$i = \frac{\mu_o}{\mu_i}.100 = \frac{3,86}{20,5}.100 = 18,82\%$$

practic egala cu valoarea calculata de Pauling (19%) pentru legatura H-Cl.

3.8. Momentul de dipol electric pentru moleculele triatomice cu aranjament angular se calculeaza (cu modelul vectorial) insumand vectorial momentele electrice ale legaturilor:

$$\mu^2(AB_2) = \mu^2_{AB} + \mu^2_{AB'} + 2\mu_{AB}\mu_{AB'}\cos\alpha$$

In cazul legaturilor identice relatia devine:

$$\mu^2(AB_2) = 2\mu^2_{AB} + 2\mu^2_{AB}\cos\alpha = 2\mu^2_{AB}(1+\cos\alpha), \text{ iar } \mu_{AB} = \delta.e.r_{AB}$$

Momentul legaturii μ_{AB} se calculeaza ca in problema 3.7 (vezi anexa 6 si 7):

$\chi_O - \chi_H = 3,50 - 2,1 = 1,4 \rightarrow i = 39\% \rightarrow \pm\delta = 0,39$
$\mu_{OH} = 0,39 \times 1,602.10^{-19} \times 0,96.10^{-10} = 5,99.10^{-30}$ c.m. $\cong 6.10^{-30}$ c.m.
$\mu^2(H_2O) = 2.6^2.10^{-60}(1 + \cos 104,5^\circ) = 2.6^2.10^{-60}(1-0,25)$
$\mu^2(H_2O) = 7,348.10^{-30}$ c.m.

3.9. Cele doua covalente din moleculele date fiind identice, se utilizeaza formula:

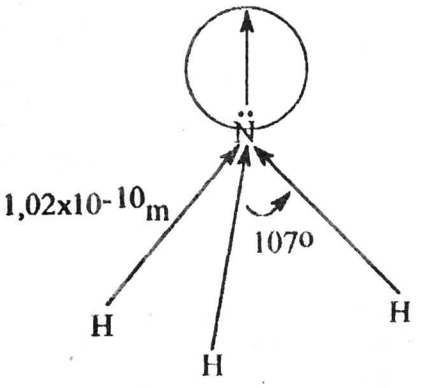
$2\mu^2(AB_2) = 2\mu^2_{AB}(1+\cos\alpha)$ si $\mu_{AB} = \delta.e.r_{AB}$
$\chi_S - \chi_H = 2.5 - 2,1 = 0,4 \rightarrow i = 4\% \rightarrow \pm\delta = 0,04$
$\mu_{SH} = 0,04 \times 1,602.10^{-19} \times 1,33.10^{-10} = 0,852.10^{-30}$ c.m.
$\mu(H_2S) = [2.8,52^2.10^{-60}(1-0,o35)]^{1/2} = 1,183.10^{-30}$ c.m.
$\chi_{Se} - \chi_H = 2,4 - 2,1 = 0,3 \rightarrow i = 2\% \rightarrow \delta = 0,02$
$\mu_{SeH} = 0,02 \times 1,602.10^{-19} \times 1,46.10^{-10} = 0,467.10^{-30}$ c.m.
$\mu(H_2Se) = 2.0,467^2.10^{-60}(1-\cos 91^\circ) = 0,66.10^{-30}$ c.m.
$\chi_{Te} - \chi_H = 2,1 - 2,1 = 0 \rightarrow \delta = 0 \rightarrow \mu_{TeH} = 0 \rightarrow \mu(TeH_2) = 0$

In cazul H_2Te momentul electric de dipol calculat este 0 deoarece diferenta dintre coeficientii de electronegativitate este 0.

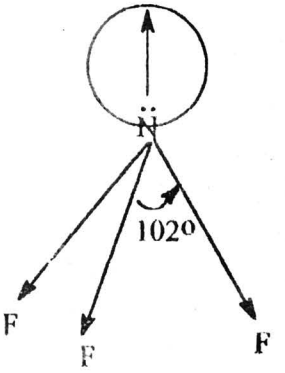
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Avand in vedere ca $\mu(H_2O) = 7,34.10^{-30}$ c.m. (problema 3.8) si valorile obtinute, se poate trage concluzia ca in grupa a VI-a principala polaritatea hidrurilor scade puternic de sus in jos in grupa, pe masura ce scade diferenta de electronegativitate intre atomii implicati in legatura.

3.10. Se reprezinta vectorial cele doua molecule.



Sensul polarizarii legaturilor in molecula de NH_3



Sensul polarizarii legaturilor in molecula de NF_3

Se vede ca in molecula de NH_3 momentul datorat perechii de electroni are acelasi sens cu momentele celor trei legaturi N-H, deci se insumeaza vectorial cu momentele legaturilor, in timp ce in molecula de NF_3 pereche de electroni are momentul indreptat in sens opus momentului legaturilor si se scade din acesta.

3.11.

$\mu_{exp} = 4,97.10^{-30}$ c.m.
$r_{N-H} = 1,02.10^{-10}$ m
$r_{H-H} = 1,6.10^{-10}$ m
$< HNH = 106,5^o$
$l_{pir} = 0,38.10^{-10}$ m
$<_{varf} = 118,5^o$
$\chi_N - \chi_H = 3 - 2,1 = 0,9 \rightarrow i = 19\% \rightarrow \delta = \pm 0,19$
$\mu = \delta er = 0,19x1,60.10^{-19}x1.02.10^{-10} = 3,10.10^{-30}$ c.m.

Consideram gruparea NH_2 si calculam $\mu(NH_2)$ ca pentru o molecula triatomica si aplicam relatia:

$$\mu^2(NH_2) = 2\mu^2_{NH}(1+\cos\alpha)$$
$$\mu(NH_2) = [2x3,1^2.10^{-60}(1-0,28)]^{1/2} = 3,72.10^{-30} \text{ c.m.}$$

Acesta se insumeaza vectorial cu momentul legaturii N-H (μ_{NH}) aplicand relatia pentru legaturi diferite:

$$\mu^2(NH_3) = \mu^2(NH_2) + \mu^2_{NH} + \mu(NH_2).\ \mu_{NH}\cos\alpha$$
$$\mu(NH_3) = [(3,72^2 + 3,10^2).10^{-60} + 2x3,72x3,1x10^{-60}(1-0,477)]^{1/2}$$
$$\mu(NH_3) = 3,53.10^{-30} \text{ c.m.}$$

Din figura de la problema 3.10 rezulta ca cele patru momente au vectorii orientati in acelasi sens. In consecinta momentul electric al perechii de electroni neparticipanti se insumeaza vectorial cu momentele celor trei legaturi.

Pentru ca $\mu(NH_3)$ este colinear cu $\mu_{p.e.}$, acestea se insumeaza algebric.

$$\mu'(NH_3) = \mu(NH_3) + \mu_{p.e}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde $\mu'(NH_3)$ este momentul electric global al moleculei, egal cu valoarea determinata experimental a momentului de dipol electric al moleculei. Deci:

$$\mu_{p.e.} = \mu'(NH_3) - \mu(NH_3) = (4,97\text{-}3,53).10^{-30} = 1,44.10^{-30} \text{ c.m.}$$

Se constata ca perechea de electroni neparticipanti din molecula de NH_3 contribuie cu aproape un sfert la valoarea momentului electric de dipol al amoniacului.

3.12.

Au $\mu = 0 \rightarrow SF_6$, SiF_4, $GeCl_4$, SiH_4, BCl_3, CS_2, $BeCl_2$.

Au $\mu \neq 0 \rightarrow SCl_4$, TeI_4, NCl_3, BrF_3, SCl_2, Cl_2O.

3.13. Se calculeaza procentul de caracter ionic (polaritatea) celor doua legaturi (dupa Pauling - vezi anexa 6 si 7).

$\chi_C - \chi_H = 2,50 - 2,10 = 0,4 \rightarrow i = 4\%$

$\chi_{Cl} - \chi_C = 3,00 - 2,5 = 0,5 \rightarrow i = 6\%$

Polaritatea legaturii C-H este de doar 4% si se poate considera ca fiind nepolara.

Polaritatea legaturii C-Cl este de 6%, deci are o polaritate ceva mai mare. Daca doua asemenea legaturi (in CH_2Cl_2) formeaza un unghi tetraedric (aproximativ 109°), dau un moment electric rezultant mai mare. Deci $\mu(CH_2Cl_2) > \mu(CH_3Cl)$.

3.14. Tetraclorura de carbon are o molecula tetraedrica, nepolara. Prin inlocuirea a doi atomi (teoretic) de Cl_2 cu un atom de oxigen, rezulta formula $COCl_2$. Acesta va avea o molecula plana (se modifica starea de hibridizare a atomului de carbon) asimetrica si deci va avea un moment de dipol mare.

3.15. Dioxidul de carbon are o molecula lineara (centrosimetrica) deci momentele electrice ale celor doua legaturi se anuleaza reciproc si molecula este nepolara ($\mu = 0$).

3.16. Momentul electric calculat cu metoda lui Pauling pentru legatura simpla C-O este $\mu_{C\text{-}O} = 0,22x1,60.10^{-19}x1,33.10^{-19} = 3,98.10^{-30}$ c.m. Pentru o legatura multipla valoarea ar trebui sa fie ceva mai mare, deci oricum mult mai mare decat valoarea experimentala a μ_{CO}. Pe de alta parte, lungimea legaturii carbon-oxigen in molecula oxidului de carbon este mai mica decat dubla legatura carbon-oxigen. Inseamna ca legatura carbon-oxigen are caracter de tripla legatura. Cea de a treia legatura este o legatura π dativa la care, dupa cum se stie, electronii sunt deplasati in sens invers ca la legatura σ si π obisnuite, adica de la oxigen la carbon ($C \overleftarrow{=} O$) ceea ce duce la scaderea polaritatii moleculei.

Trebuie retinut ca moleculele ce contin legatura π dativa au polaritate scazuta.

Pentru molecula de oxid de carbon se admite o rezonanta intre trei straturi limita: una covalenta cu dubla legatura, o structura (semiionica) cu legatura simpla si o structura tripla ca cea de mai sus.

3.17. Monoxidul de azot are o molecula cu un electron impar.

$\chi_O - \chi_N = 3,5 - 3,0 = 0,5 \rightarrow i = 6\% \rightarrow +\delta = 0,06$

$\mu_{AB} = \delta er_{AB}$

$\mu_{N\text{-}O} = 0,06x1,60.10^{-19}x11,15.10^{-10} = 1,1.10^{-30}$ c.m.

Valoarea mult mai mare a μ_{NO} calculat comparativ cu μ_{NO} determinat experimental s-ar putea datora prezentei in molecula a unei legaturi de trei electroni(:N ≡ O:) ce s-ar putea forma cu participarea unui electron de la atomul de azot si participarea unei perechi de electroni de la atomul de oxigen. O asemenea legatura are caracter de legatura dativa si scade

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

asimetria norului de electroni in raport cu cele doua nuclee si in consecinta scade polaritatea moleculei.

3.18. Sunt polare, deci au $\mu \neq 0$, urmatoarele tipuri de molecule:

AB_2E	AB_2E_2	AB_3E	AB_3E_2	AB_4E	AB_5E	AB_6E
$GeCl_2$	SCl_2	NCl_3	ClF_3	SF_4	IF_5	XeF_6

Sunt nepolare, deci au $\mu = 0$, urmatoarele tipuri de molecule: AB_2E_3 si AB_4E_2, care desi au perechi de electroni, pozitia acestora este centrosimetrica si efectul lor se anuleaza reciproc.

3.19.

a) Legatura in care electronii comuni celor doua nuclee au densitate mai mica in jurul unuia dintre nuclee.

b) Molecula care poseda moment de dipol, datorat faptului ca suma vectoriala a momentelor electrice ale legaturilor, are valoare finita.

c) Da, este cazul tuturor moleculelor a caror configuratie este centrosimetrica.

d) Da, este cazul moleculelor cu perechi de electroni neparticipanti sau a legaturilor coordinative.

e) Nu, deoarece OH sunt asimetrici in raport cu nucleul, adica au lobul pozitiv mult extins (densitatea norului electronic in lobul pozitiv este mare) si lobul negativ micsorat (densitatea norului electronic este mica).

3.20.

$$\chi_{dia} = -Ne^2\Sigma r^2/24\pi\Sigma_0 mc^2 = -2{,}828.10^8\Sigma r^2$$

$$r_{He} = (-\chi_{dia}/2{,}8.10^8)^{1/2} = (2{,}49.10^{-12}/2{,}8.10^8)^{1/2} = 0{,}929.10^{-10}\ m$$

Se observa ca valoarea calculata concorda foarte bine cu valoarea experimentala.

3.21.

$$\chi_{dia} = -2{,}8.10^8\Sigma r^2$$

$$r(F^-) = (5{,}23.10^{-12}/2{,}8.10^8)^{1/2} = 1{,}36.10^{-10}\ m$$

$$r(Cl^-) = (9{,}26.10^{-12}/2{,}8\ 10^8)^{1/2} = 1{,}81.10^{-10}\ m$$

$$r(Br^-) = (10{,}8.10^{-12}/2{,}8.10^8)^{1/2} = 1{,}96.10^{-10}\ m$$

$$r(I^-) = (13{,}2.10^{-12}/2{,}8.10^8)^{1/2} = 2{,}17\ 10^{-10}\ m$$

Raza anionilor halogenura creste odata cu cresterea lui Z, datorita cresterii numarului de straturi electronice.

3.22.

$$\chi_{dia} = -2{,}8.10^8\Sigma r^2$$

Pentru O^{2-}: $\chi_{dia} = -2{,}828.10^8 x(1{,}4.10^{-10})^2 = -5{,}54\ 10^{-12}$

Pentru S^{2-}: $\chi_{dia} = -2{,}828.10^8 x(1{,}84.10^{-10})^2 = -9{,}57.10^{-12}$

3.23.

$$\chi_{dia} = -2{,}8.10^8\Sigma r^2$$

Pentru atomul O: $r = (1{,}51.10^{-12}/2{,}8.10^8)^{1/2} = 0{,}73.10^{-10}$

Pentru ionul O^{2-}: $r = (5{,}54.10^{-12}/2{,}828\ 10^8)^{1/2} = 1{,}39\ 10^{-10}$

Pentru atomul Mg: $r = (7{,}23.10^{-12}/2{,}828.10^8)^{1/2} = 1{,}59.10^{-10}$

Pentru ionul Mg^{2+}: $r = (1{,}19\ 10^{-12}/2{,}828\ 10^8)^{1/2} = 0{,}648\ 10^{-10}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se observa ca raza anionului O^{2-} este mai mare decat raza atomului de oxigen deoarece Z_{ef} scade pentru ca creste numarul de electroni. Aceasta se demonstreaza calculand Z_{ef} pentru atomul de oxigen si pentru ionul O^{2-}.

Pentru un electron *2p* din invelisul atomului de oxigen:

$$Z_{ef} + Z - \sigma = 8 - (2x0,85 + 5x0,35) = 4,55$$

Pentru un electron *2p* din invelisul ionului O^{2-}:

$$Z_{ef} = 8 - (2x0,85 + 7x0,35) = 3,85$$

Daca Z_{ef} scade se produce o crestere a razei.

Se observa, de asemenea, ca raza cationului Mg^{2+} este mai mica decat raza atomului de magneziu deoarece prin ionizare creste Z_{ef}, fapt ce se poate demonstra ca si in cazul oxigenului.

Pentru un electron *3s* la atomul de magneziu:

$$Z_{ef} = 12 - (8x0,85 + 0,35) = 4,55$$

Pentru un electron *2p* la cationul Mg^{2+}

$$Z_{ef} = 12 - (2x0,85 + 7x0,35) = 7,85$$

$Z_{ef}(O^{2-}) >> Z_{ef}(O)$ ceea ce determina o contractie puternica a nivelului electronic respectiv a razei cationului comparativ cu atomul din care s-a format. Intr-adevar, raza cationului este mai mica decat jumatate din raza atomului neutru.

Generalizand se poate spune ca $r_+ < r_a$, r_-.

3.24. Razele ionilor pozitivi si negativi variaza in acelasi sens cu raza atomica, adica scad ca si raza atomica odata cu cresterea lui Z_{ef}.

3.25. Se aplica formula:

$$\chi_{para} = \frac{\mu^2 N}{3kT}$$

Pentru o particula cu un electron impar momentul magnetic determinat de spin este:

$$\mu_S = n(n+2)\,\mu_B = 1,73\,\mu_B$$

$$\chi_{para} = \frac{1,73^2 x 9,27^2 x 10^{-48} x 6,023 x 10^{23}}{3x1,38x10^{-23}x298} = 0,1255.10^{-23}$$

Se dau constantele:

$\mu_B = 9,27.10^{-24}$ Am^2

$k = 1,38x10^{-23}$ $J.K^{-1}$

3.26. Structura electronica a lantanului → $[Xe]5d^16s^2$

$\mu_S = n(n+2)\,\mu_B = 1,73\,\mu_B$

Pentru La: $\mu_S = 1,73$

Pentru La^{3+}: diamagnetic

3.27. Structura electronica a manganului → $[Ar]3d^54s^2$

$\mu_S = n(n+2)\,\mu_B = 1,73\,\mu_B$

Pentru Mn: $\mu_S = 7,07\,\mu_B$

Pentru Mn^{2+} → $[Ar]3d^5$ $\mu_S = 7,07\,\mu_B$

Pentru Mn^{4+} → $[Ar]3d^3$ $\mu_S = 3,87\,\mu_B$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.28.

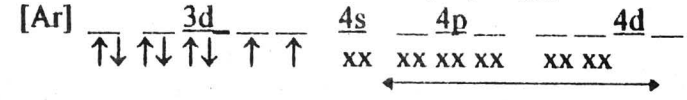
$Fe \rightarrow [Ar]3d^6 4s^2$

$Fe^{3+} \rightarrow [Ar]3d^5$ $\quad \mu_S = 7,07\ \mu_B$

$Cr \rightarrow [Ar]3d^5 4s^1$

$Cr^{3+} \rightarrow [Ar]3d^3$ $\quad \mu_S = 3,87\ \mu_B$

3.29. Configuratia electronica a Ni^{2+} in $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ este urmatoarea:



6 O.H. sp^3d^2

cu doi electroni impari. Aplicam formula:

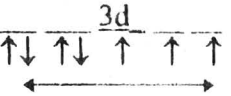
$$\mu_S = g\ (S(S+1)\ \mu_B$$

unde: $g \cong 2 \rightarrow$ factorul giromagnetic; S = numarul cuantic de spin total

$$\mu_S = 2\ \frac{2}{2}\left(\frac{2}{2} + 1\right)\mu_B = 2\ \ 2\ \mu_B = 2,82\ \mu_B$$

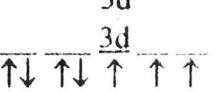
3.30. Configuratiile electronice ale celor doi ioni sunt:

$Fe^{2+} \rightarrow$ [Ar] 3d 4s 4p



$3d^6$

$Co^{2+} \rightarrow$ [Ar] 3d 4s 4p



$3d^7$

Se aplica formula:

$$\mu_{S+L} = 4S(S+1) + L(L+1)\ \mu_B$$

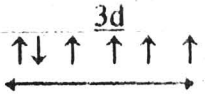
unde: S = numarul cuantic de spin total; L = numarul cuantic orbital total.

Pentru $Fe^{2+} \rightarrow S = 4/2;\ L = 2 \rightarrow \mu_S = 4x2(2+1) + 2(2+1)\ \mu_B = 5,47\ \mu_B$

Pentru $Co^{2+} \rightarrow S = 3/2;\ L = 3 \rightarrow \mu_S = 4x3/2(3/2+1) + 3(3+1)\ \mu_B = 5,20\ \mu_B$

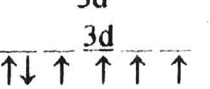
3.31. Configuratiile electronice ale celor doi ioni sunt:

$Fe^{2+} \rightarrow$ [Ar] 3d 4s 4p



$3d^6$

$Fe^{3+} \rightarrow$ [Ar] 3d 4s 4p



$3d^5$

Se aplica formulele:

$$\mu_S = g\ \ S(S+1)\ \mu_B \quad \text{sau} \quad \mu_S = n(n+2)\ \mu_B$$

(n = numarul de electroni neimperechiati)

si $\mu_{S+L} = 4S(S+1) + L(L+1)\ \mu_B$

Pentru $Fe^{2+} \rightarrow \mu_S = 2\ \ 4/2(4/2+1)\ \mu_B = 4,89\ \mu_B$

$\mu_{S+L} = 4.2(2+1) + 2(2+1)\ \mu_B\ 5,47\ \mu_B$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru Fe^{3+} → $\mu_S = 2 \quad 5/2(5/2+1)\ \mu_B = 5{,}92\ \mu_B$

$\mu_{S+L} = \quad 4.5/2(5/2+1) + 2(2+1)\ \mu_B\ 5{,}92\ \mu_B$

In cazul ionului Fe^{3+} valoarea momentului magnetic global (orbital si de spin) este identica cu valoarea momentului magnetic "de spin pur" deoarece L = 0.

Ionul Fe^{3+} face parte din categoria ionilor pentru care momentul magnetic se poate calcula in functie de numarul de electroni impari (pentru precizie mai mare se face corectia pentru efectul diamagnetismului).

3.32. Pentru toti ionii cu configuratie d^5 momentul magnetic orbital este zero si deci momentul magnetic pentru astfel de ioni se poate calcula ca moment magnetic "de spin pur". Exemplu: ionul Mn^{2+}

3.33. Configuratia electronica a ionului Co^{2+} este urmatoarea:

Co^{2+} → [Ar] ___ ___ 3d ___ ___ 4s __ 4p __

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑

$3d^7$

Calculam momentul magnetic de spin si momentul magnetic global:

$\mu_S = g\ (S(S+1)\ \mu_B = 2 \quad 3/2(3/2+1)\ \mu_B = 3{,}87\ \mu_B$

$\mu_{S+L} = \quad 4S(S+1) + L(L+1)\ \mu_B = \quad 4x3/2(3/2+1) + 3(3+1)\ \mu_B = 5{,}20\ \mu_B$

Ultima valoare concorda cu cele gasite experimental in timp ce valoarea calculata cu relatia μ_S prezinta o abatere foarte mare. Deci pentru compusii ionului Co^{2+} se recomanda ca momentul magnetic sa se calculeze cu relatia μ_{S+L}.

3.34. Configuratia electronica a Cu^{2+} in $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ este urmatoarea:

[Ar] ___ ___ 3d ___ ___ 4s __ 4p __

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑

$3d^9$

Configuratia electronica a ionului Ti^{3+} in $[Ti(NH_3)_4]^{3+}$ este urmatoarea:

[Ar] ___ ___ 3d ___ ___ 4s __ 4p __

↑

$3d^1$

Ambii ioni poseda cate un singur electron necuplat si deci au $\mu_S = 1{,}73\ \mu_B$

3.35. Configuratia electronica a Co^{3+} in $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este urmatoarea:

[Ar] ___ ___ 3d ___ ___ 4s __ 4p __

↑↓ ↑↓ ↑↓ xx xx xx xx xx xx

6 O.H. - d^2sp^3

Configuratia electronica a Co^{2+} in $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ este urmatoarea:

[Ar] ___ ___ 3d ___ ___ 4s __ 4p __ ___ ___ 4d ___ ___

↑↓ ↑↓ ↑↓ xx xx xx xx xx xx ↑

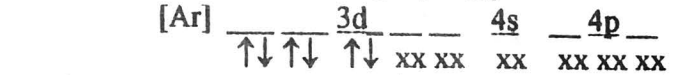
$d^2 \quad s \quad p^3$

In $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ cationul central realizeaza o configuratie electronica de 36 electroni, ca si a gazului rar kripton, ceea ce ii confera o stabilitate mare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

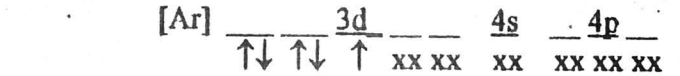
In $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ cationul central realizeaza o configuratie electronica de 37 electroni, cu un electron impar intr-un orbital *4d* exterior, nehibridizat, slab atras de nucleu. Acest electron se poate pierde usor si in consecinta ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ se oxideaza trecand in $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

3.36. Configuratia electronica a Fe^{2+} in $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este urmatoarea:



$3d^6$ 6 O.H. - d^2sp^3

Configuratia electronica a Fe^{3-} este urmatoarea:



$3d^5$ 6 O.H. - d^2sp^3

Ionul complex $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este diamagnetic.

Ionul complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este paramagnetic. Prezinta un electron neimperecheat intr-un orbital 3d nehibridizat si in consecinta manifesta caracter oxidant:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

3.37.

a) Masa redusa a HBr, $\mu_{HBr} = \dfrac{79,91.1,01}{6,023.10^{26}(79,91+1,01)} = 0,165.10^{-26}$ kg

Similar, pentru HI, $\mu_{HI} = \dfrac{126,9.1,01}{6,023.10^{26}(126,9+1,01)} = 1,66.10^{-26}$ kg

Stiind ca $I = \mu r^2$ rezulta ca $r_{HBr} = 1,41.10^{-10}$ m si $r_{HI} = 1,6.10^{-10}$ m

b) Energia de excitare a primului nivel de rotatie $\Delta E_r = E(r_1) - E(r_o) = 2h^2/8\pi^2 I$.

Pentru acid bromhidric, $\Delta E_r = \dfrac{(6,65.10^{-34})^2.2}{8(3,14)^2.3,286.10^{-47}} = 3,383.10^{-22}$ J $= 2,11.10^{-3}$ eV

Pentru acid iodhidric, $\Delta E_r = 2,615.10^{-22}$ J $= 1,63.10^{-3}$ eV.

Se remarca cresterea lungimii covalentei si scaderea energiei de excitatie de la HBr la HI.

3.38.

$$\Delta E_r = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} \Rightarrow I = \frac{2h^2}{8\pi^2(\Delta E_r)} = 2,65.10^{-47}\ kg.m^2$$

Masa redusa a HCl, $\mu = 35,45.1,01/(6,023.10^{26})(35,45+1,01) = 16,27.10^{-28}$ kg.

$I = \mu r^2$, de unde rezulta ca $r = 1,275.10^{-10}$ m

3.39.

$$\mu_{HCl} = \frac{35,45.1,01}{6,023.10^{26}(35,45+1,01)} = 16,27.10^{-28}\ kg$$

$$\nu_o = \left(\frac{1}{2.3,14}\right)\left(\frac{5,12.10^{-3}}{16,27.10^{-28}}\right) = 2,82.10^{11}\ sec^{-1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.40.

$$E_v = D = h\nu_o(v+1/2)$$

de unde rezulta ca $v = (D/h\nu_o) - 1/2 = 3839$.

3.41.

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{Mv^2}{2N_A} = \frac{36,45.10^4}{2.6,023.10^{26}} = 3,03.10^{-22}\ J$$

$E_v = E_c = h\nu_o(v+1/2) \Rightarrow v+1/2 = 1,62 \Rightarrow v \sim 1$

Moleculele de acid clorhidric se afla deci pe primul nivel de vibratie.

3.42.

a) $Cu^{2+} + H_2 = Cu + 2H^+$ $\quad \varepsilon_1^o = 0,337\ V$ $\quad \Delta G_1^o = -2F(0,337\ V)$

$\underline{Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2}$ $\quad \varepsilon_2^o = 0,763\ V$ $\quad \underline{\Delta G_2^o = -2F(0,763\ V)}$

$Cu^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cu$ $\quad \Delta G^o = -2F(1,100\ V)$

$$\Delta G^o = -2F\varepsilon^o \Rightarrow \varepsilon^o = \frac{\Delta G^o}{-2F} = 1,100\ V$$

b) $ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$ $\quad \varepsilon_1^o = 1,19\ V$

$\underline{HClO_2 + H_2O = ClO_3^- + 3H^+ + 2e^-}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = -1,21\ V}$

$HClO_2 + ClO_4^- = 2ClO_3^- + H^+$ $\quad \varepsilon^o = -0,02\ V$

c) $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$ $\quad \varepsilon_1^o = 1,51\ V$ $\quad \Delta G_1^o = -5F\varepsilon_1^o$

$\underline{5Fe^{2+} = 5Fe^{3+} + 5e^-}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = -0,771\ V}$ $\quad \underline{\Delta G_2^o = -5F\varepsilon_2^o}$

$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ $\quad \Delta G^o = -5F(\varepsilon_1^o + \varepsilon_2^o) = -5F.0,739$

$\Delta G^o = -5F\varepsilon^o = -5F.0,739 \Rightarrow \varepsilon^o = 0,739\ V$

d) $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ $\quad \varepsilon_1^o = 1,77\ V$

$\underline{H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = -0,682\ V}$

$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ $\quad \varepsilon^o = 1,088\ V$

3.43.

a) $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ $\quad \varepsilon_1^o = -0,440\ V$ $\quad \Delta G_1^o = -2F\varepsilon_1^o$

$\underline{Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}}$ $\quad \varepsilon_2^o = 0,771\ V$ $\quad \underline{\Delta G_2^o = -F\varepsilon_2^o}$

$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$ $\quad \Delta G^o = -2F\varepsilon_1^o - F\varepsilon_2^o$

$\Delta G^o = -nF\varepsilon^o = -3F\varepsilon^o$

$-3F\varepsilon^o = -2F(-0,440) - F(0,771) \Rightarrow \varepsilon^o = -0,036\ V$

b) $Cr = Cr^{3+} + 3e^-$ $\quad \varepsilon_1^o = 0,740\ V$ $\quad \Delta G_1^o = -3F\varepsilon_1^o$

$\underline{Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}}$ $\quad \varepsilon_2^o = -0,410\ V$ $\quad \underline{\Delta G_2^o = -F\varepsilon_2^o}$

$Cr = Cr^{2+} + 2e^-$ $\quad \Delta G^o = -3F\varepsilon_1^o - F\varepsilon_2^o$

$\Delta G^o = -nF\varepsilon^o = -2F\varepsilon^o$

$-2F\varepsilon^o = -3F(+0,740) - F(-0,410) \Rightarrow \varepsilon^o = 0,905\ V$

c) $Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-$ $\quad \varepsilon_1^o = -0,150\ V$ $\quad \Delta G_1^o = -2F\varepsilon_1^o$

$\underline{Sn = Sn^{2+} + 2e^-}$ $\quad \varepsilon_2^o = 0,136\ V$ $\quad \underline{\Delta G_2^o = -2F\varepsilon_2^o}$

$Sn = Sn^{4+} + 4e^-$ $\quad \Delta G^o = -2F\varepsilon_1^o - 2F\varepsilon_2^o$

$\Delta G^o = -nF\varepsilon^o = -4F\varepsilon^o$

$-4F\varepsilon^o = -2F(-0,150) - 2F(0,136) \Rightarrow \varepsilon^o = -0,007\ V$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) $2HNO_2 = N_2O_4 + 2H^+ + 2e^-$ $\varepsilon_1^\circ = -1.070$ V $\Delta G_1^\circ = -2F\varepsilon_1^\circ$

$2NO + 2H_2O = 2HNO_2 + 2H^+ + 2e^-$ $\varepsilon_2^\circ = -1,000$ V $\Delta G_2^\circ = -2F\varepsilon_2^\circ$

$2NO + 2H_2O = N_2O_4 + 4H^+ + 4e^-$ $\Delta G^\circ = -2F\varepsilon_1^\circ - 2F\varepsilon_2^\circ$

$\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ = -4F\varepsilon^\circ$

$-4F\varepsilon^\circ = -2F(-1.070) - 2F(-1,000) \Rightarrow \varepsilon^\circ = -1,035$ V

3.44.

Initial, calculam ε° pentru reactia globala:

(A) $Pb(s) + HSO_4^- = PbSO_4(s) + H^+ + 2e^-$ $\varepsilon_1^\circ = 0,356$ V

(K) $PbO_2(s) + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- = PbSO_4(s) + 2H_2O$ $\varepsilon_2^\circ = 1,685$ V

$Pb(s) + PbO_2(s) + 2HSO_4^- + 2H^+ = 2PbSO_4(s) + 2H_2O$ $\varepsilon^\circ = 2,041$ V

Conform ecuatiei lui Nernst,

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \lg \frac{[PbSO_4]^2[H_2O]^2}{[Pb][PbO_2][H^+]^2[HSO_4^-]^2}$$

In cazul de fata n = 2, RT/F = ct = 0,059, $[Pb] = [PbO_2] = [PbSO_4] = 1$, acestrea fiind substante solide. De asemenea, $[H_2O] = 1$, iar H_2SO_4 este un acid tare, complet disociat, si deci $[H^+] = [HSO_4^-] = 0,1$ M. Facand inlocuirile de rigoare, obtinem:

$$\varepsilon = 1,923 \text{ V}$$

3.45.

a) (A) $Cu + Cl^- = CuCl + e^-$ $\varepsilon_1^\circ = -0,137$ V

(K) $Cu^{2+} + Cl^- + e^- = CuCl$ $\varepsilon_2^\circ = 0,538$ V

$Cu^{2+} + Cu + 2Cl^- = 2CuCl$

b) $\Delta G^\circ = -F\varepsilon^\circ$

$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = -F(-0,137) - F(0,538) = -F(0,401)$

$-F\varepsilon^\circ = -F(0,401) \Rightarrow \varepsilon^\circ = 0,401$ V

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{0,059}{1} \lg \frac{[CuCl]^2}{[Cu^{2+}][Cu][Cl^-]^2} = 0,165 \text{ V}$$

3.46.

$AgCl(s) + e^- = Ag + Cl^-$ $\varepsilon^\circ = 0,222$ V

$H_2 = 2H^+ + 2e^-$ $\varepsilon^\circ = 0$ V

$2AgCl(s) + H_2 = 2H^+ + 2Ag + 2Cl^-$ $\varepsilon^\circ = 0,222$ V

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \lg \frac{[H^+]^2[Ag]^2[Cl^-]^2}{[AgCl]^2}$$

$$0,695 = 0,222 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^4(1)^2}{(1)^2}$$

intrucat $[H^+] = [Cl^-]$.

$pH = -\lg [H^+] \Rightarrow 0,473 = 0,118\ pH \Rightarrow pH = 4$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.47.

a) $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ $\quad \varepsilon_1^o = 0,337$ V

$\underline{Zn = Zn^{2+} + 2e^-}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = 0,763 \text{ V}}$

$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$ $\quad \varepsilon^o = 1,100$ V

$\Delta G^o = -RT \ln K$ $\quad nF\varepsilon^o$

$\Rightarrow \ln K = \frac{}{RT} \Rightarrow K = e^{nF\varepsilon/RT}$

$\Delta G^o = -n\varepsilon^o F$

$n\varepsilon^o$

la 25°C, $F/RT = 1/0,0257 \Rightarrow \ln K = \frac{}{0,0257}$

pentru cazul nostru $n = 2$ si $\varepsilon^o = 1,100$ V $\Rightarrow K = 1,5.10^{37}$

b) $Sn^{2+} + 2e^- = Sn$ $\quad \varepsilon_1^o = -0,136$ V

$\underline{Pb = Pb^{2+} + 2e^-}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = 0,126 \text{ V}}$

$Sn^{2+} + Pb = Sn + Pb^{2+}$ $\quad \varepsilon^o = -0,010$ V

$\ln K = -0,78 \Rightarrow K = 0,46$

3.48.

a) $Ag = Ag^+ + e^-$ $\quad \varepsilon_1^o = -0,799$ V

$\underline{AgCl(s) + e^- = Ag + Cl^-}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = 0,222 \text{ V}}$

$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$ $\quad \varepsilon^o = -0,577$ V

$\ln K = \frac{n\varepsilon^o}{0,0257} \Rightarrow \ln \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = \frac{1(-0,577)}{0,0257} \Rightarrow P_s = 1,8.10^{-10}$

se tine seama de faptul ca $[AgCl] = 1$

$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$ $\quad \varepsilon_1^o = -0,356$ V

$\underline{Pb = Pb^{2+} + 2e^-}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = 0,126 \text{ V}}$

$PbSO_4 = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ $\quad \varepsilon^o = -0,230$ V

$\ln P_s = \frac{2(-0,230)}{0,0257} \sim -18 \Rightarrow P_s = 1,67.10^{-8}$

b) $CuI + e^- = Cu + I^-$ $\quad \varepsilon_1^o = -0,185$ V

$\underline{Cu = Cu^+ + e^-}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = -0,521 \text{ V}}$

$CuI = Cu^+ + I^-$ $\quad \varepsilon^o = -0,706$ V

$\ln P_s = \frac{-0,706}{0,0257} \sim -27,5 \Rightarrow \ln [Cu^+][I^-] = -27,5 \Rightarrow [Cu^+] = 1,08.10^{-6}$

se tine seama de faptul ca $[Cu^+] = [I^-]$.

3.49.

$2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$ $\quad \varepsilon_1^o = -1,330$ V

$\underline{3Pb^{2+} + 6e^- = 3Pb}$ $\quad \underline{\varepsilon_2^o = -0,126 \text{ V}}$

$2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Pb^{2+} = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3Pb$ $\quad \varepsilon^o = -1,456$ V

deci procesul nu se poate desfasura.

Analog pentru Cu^{2+} ($\varepsilon^o = -0,993$ V), Br_2($\varepsilon^o = -0,265$ V), O_2($\varepsilon^o = -0,101$ V).

In cazul Cl_2($\varepsilon^o = 0,0295$ V) si MnO_4^- ($\varepsilon^o = 0,180$ V), oxidarea poate avea loc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.50.

$5Ce^{4+} + 5e^- = 5Ce^{3+}$ $\quad \varepsilon_1^o = 1,610$ V

$\underline{Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-} \quad \underline{\varepsilon_2^o = -1,510 \text{ V}}$

$5Ce^{4+} + Mn^{2+} + 4H_2O = 5Ce^{3+} + MnO_4^- + 8H^+ \quad \varepsilon^o = 0,100$ V

deci reactia va avea loc.

$5Cr_2O_7^{2-} + 70H^+ + 30e^- = 10Cr^{3+} + 35H_2O \quad \varepsilon_1^o = 1,330$ V

$\underline{6Mn^{2+} + 24H_2O = 6MnO_4^- + 48H^+ + 30e^-} \quad \underline{\varepsilon_2^o = -1,510 \text{ V}}$

$5Cr_2O_7^{2-} + 6Mn^{2+} + 22H^+ = 10Cr^{3+} + 6MnO_4^- + 11H_2O \quad \varepsilon^o = -0,180$ V

deci reactia nu va avea loc.

3.51.

a) Reactia nu poate avea loc, deoarece ambele specii au caracter oxidant.

b) $Ca = Ca^{2+} + 2e^- \quad \varepsilon_1^o = 2,870$ V

$\underline{2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-} \quad \underline{\varepsilon_2^o = -0,829 \text{ V}}$

$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2 \quad \varepsilon^o = 2,041$ V

reactia are loc.

c) $2Ag = 2Ag^+ + 2e^- \quad \varepsilon_1^o = -0,799$ V

$\underline{2H^+ + 2e^- = H_2} \quad \underline{\varepsilon_2^o = 0 \text{ V}}$

$2Ag + 2H^+ = 2Ag^+ + H_2 \quad \varepsilon^o = -0,799$ V

reactia nu are loc.

d) $Cu = Cu^{2+} + 2e^- \quad \varepsilon_1^o = -0,337$ V

$\underline{Hg^{2+} + 2e^- = Hg} \quad \underline{\varepsilon_2^o = 0,850 \text{ V}}$

$Cu + Hg^{2+} = Cu^{2+} + Hg \quad \varepsilon^o = 0,513$ V

reactia are loc.

e) $HClO + H^+ + e^- = 1/2Cl_2 + H_2O \quad \varepsilon_1^o = 1,630$ V

$\underline{Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-} \quad \underline{\varepsilon_2^o = -0,771 \text{ V}}$

$HClO + Fe^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + 1/2Cl_2 + H_2O \quad \varepsilon^o = 0,859$ V

reactia are loc.

f) $H_2SO_3 + H_2O = HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \quad \varepsilon_1^o = -0,170$ V

$\underline{H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O} \quad \underline{\varepsilon_2^o = 1,770 \text{ V}}$

$H_2SO_3 + H_2O_2 = HSO_4^- + H_2O + H^+ \quad \varepsilon^o = 1,600$ V

reactia are loc.

3.52.

a) $Zn(s) = Zn^{2+}(aq, 0,1\ M) + 2e^-$

$\underline{Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e^- = Zn(s)}$

$Zn^{2+}(aq, 1\ M) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 0,1\ M)$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^o - \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}(aq, 0,1\ M)]$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^o - \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}(aq, 1\ M)]$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{0,059}{2} \lg \frac{[Zn^{2+}(aq, 0,1\ M)]}{[Zn^{2+}(aq, 1\ M)]} = 0,0296 \text{ V}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $Cu(s) = Cu^{2+}(aq, 0,08\ M) + 2e^-$

$\underline{Cu^{2+}(aq, 1,2\ M) + 2e^- = Cu}$

$Cu^{2+}(aq, 1,2\ M) \rightarrow Cu^{2+}(aq, 0,08\ M)$

$$\varepsilon = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}(aq, 1,2\ M)]}{[Cu^{2+}(aq, 0,08\ M)]} = 0,035\ V$$

3.53. Reactia ce se desfasoara la catod este:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$m = \frac{A}{nF} I.t = \frac{63,5}{2.96500} .0,1.3600.10 = 1,19\ g\ Cu$$

3.54. Reactia ce are loc la catod este:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO$$

$$I = \frac{m}{A.t} nF = \frac{0,02.2}{2.3600} 2.96500 = 1,07\ A$$

3.55.

a) $2Ag^+ + 2e^- = 2Ag(s)$ $\qquad \varepsilon_1^o = 0,799\ V$

$\underline{H_2 = 2H^+ + 2e^-} \qquad \underline{\varepsilon_2^o = 0\ V}$

$2Ag^+ + H_2 = 2H^+ + 2Ag \qquad \varepsilon^o = 0,799\ V$

b) Reactia de mai sus, deoarece $\varepsilon^o > 0$

3.56.

a) $Pb(s) + 2VO^{2+}(aq) + 4H^+(aq) = Pb^{2+}(aq) + 2V^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Pb^{2+}][V^{3+}]^2}{[VO^{2+}]^2[H^+]^4} \Rightarrow \varepsilon^o = \varepsilon + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(10^{-1})(10^{-5})^2}{(10^{-1})^2(10^{-1})^4} = 0,5225\ V$$

$$\varepsilon^o = \varepsilon^o_{catod} + \varepsilon^o_{anod} \rightarrow \varepsilon^o_{catod} = \varepsilon^o - \varepsilon^o_{anod} = 0,5225 - 0,126 = 0,39\ V$$

b) $$\lg K = \frac{n\varepsilon^o}{0,059} = 17,68 \Rightarrow K = 5.10^{17}$$

3.57.

Formula moleculara a zaharozei este $C_{12}H_{22}O_{11}$.

$$\pi V = nRT \Rightarrow \pi = \frac{0,001.0,082.298}{1} = 0,024\ atm$$

3.58.

$$\pi = 5,85\ mm\ Hg\ .\ \frac{1\ atm}{760\ mm\ Hg} = 7,7.10^{-3}\ atm$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\pi V = nRT \Leftrightarrow \pi V = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{\pi V}$$

Facand inlocuirile se obtine $M = 6,86.10^4$

3.59.

Presiunea coloanei de solutie $p = dgh = 0,88.9,8.5,1.10^{-3} = 43,98\ N/m^2$

$1\ N/m^2 = 1,013.10^5$ atm $\Rightarrow p = \pi = 43,41.10^{-5}$ atm

$$\pi V = nRT \Leftrightarrow \pi V = \frac{m}{M} RT \Rightarrow m = \frac{\pi VM}{RT} = 0,5\ g$$

3.60.

$$\left.\begin{array}{l} \pi V_1 = n_1 RT \\ \pi V_2 = n_2 RT \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \Rightarrow \frac{n_2}{V_2} = \frac{n_1}{V_1}$$

Concentratia solutiei de glucoza $c = \frac{n_2}{V_2} = \frac{n_1}{V_1}$, dar $\frac{n_1}{V_1} = \frac{\pi}{RT}$

Facand calculele, $c = 0,315$ M

3.61.

a) $m = \frac{\Delta T}{k} = \frac{0,45}{1,86} = 0,242$ moli solut / Kg H_2O

b) $m = \frac{2,12/M}{0,04892} = 0,242 \Rightarrow M = 179$

c) % O = 100 - (40 + 6,7) = 53,3. **Formula moleculara:** $C_6H_{12}O_6$

3.62.

$$\Delta T = mk \Rightarrow k = \frac{\Delta T}{m} = \frac{3,2}{1/78,80.10^{-3}} = 20^oC\ kg\ solv./mol\ solut$$

b) In mod curent masuratorile de temperatura se fac cu o precizie de ±0,001°C, lucru imposibil cu termometre obisnuite de laborator. Din acest motiv, cu cat constanta crioscopica a solventului utilizat este mai mare, cu atat eroarea de determinare a valorii masei moleculare a substantei dizolvate este mai mica. In concluzie, este de preferat ciclohexanul.

3.63.

$$\Delta T = mk_e \Rightarrow m = \frac{\Delta T}{m} = \frac{0,15}{0,512} = 0,292\ moli\ zaharoza\ intr\text{-}un\ kg\ H_2O$$

M (zaharoza) = 342 $\Rightarrow 0,292.342 = 99,864$ **g zaharoza**

m (sol) = 1099,864 g $\Rightarrow$ **% zaharoza = 9,08**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.64.

a) Fractia molara are valoarea de 0,5, dat fiind faptul ca ambii componenti au numar egal de molecule. In aceste conditii presiunile partiale vor fi:

$P_{benz} = X_{benz}.P^o_{benz} = 0,5.95,1 = 47,6$ mm Hg

$P_{tol} = X_{tol}.P^o_{tol} = 0,5.28,4 = 14,2$ mm Hg

$P_{tot} = P_{benz} + P_{tol} = 61,8$ mm Hg

b)
$$X_{benz} = \frac{P_{benz}}{P_{tot}} = \frac{47,6}{61,8} = 0,770$$

$$X_{benz} = \frac{P_{tol}}{P_{tot}} = \frac{14,2}{61,8} = 0,230$$

3.65.

525 g H_2O ..... 29,16 moli H_2O

$\Rightarrow$ 29,53 moli total

21,8 g uree ..... 0,363 moli uree

$P_{apa} = X_{apa}.P^o_{apa}$

$\Rightarrow P_{apa} = 0,9874.23,8 = 23,5$ mm Hg

$X_{apa} = 0,9874$

3.66.

$$\frac{P_{benz}}{P_{tot}} = 0,62 \; ; \quad P_{benz} = X_{benz}.P^o_{benz} \Rightarrow X_{benz} = \frac{P_{benz}}{P^o_{benz}} = \frac{0,62.P_{tot}}{P^o_{benz}}$$

$$\frac{P_{tol}}{P_{tot}} = 0,38 \; ; \quad P_{tol} = X_{tol}.P^o_{tol} \Rightarrow X_{tol} = 1 - X_{benz} = \frac{P_{tol}}{P^o_{tol}} = \frac{0,38.P_{tot}}{P^o_{tol}}$$

$$\frac{X_{benz}}{1-X_{benz}} = \frac{0,62.P_{tot}}{P^o_{benz}}.\frac{P^o_{tot}}{0,38.P_{tot}} = \frac{0,62}{0,38}.\frac{28,4}{95,1} = 0,487 \Rightarrow$$

$\Rightarrow X_{benz} = 0,487 - 0,487.X_{benz} \Rightarrow X_{benz} = 0,327$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXE

1. Configuratia electronica si simbolul starii fundamentale al elementelor

Numar atomic Z	Simbol	Denumirea elementului	Configuratia electronica	Simbolul starii fundamentale
1	H	Hidrogen	$1s^1$	$^2S_{1/2}$
2	He	Heliu	$1s^2$ = He	$^1S_0$
3	Li	Litiu	[He] $2s^1$	$^2S_{1/2}$
4	Be	Beriliu	[He] $2s^2$	$^1S_0$
5	B	Bor	[He] $2s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
6	C	Carbon	[He] $2s^2p^2$	$^3P_0$
7	N	Nitrogen, Azot	[He] $2s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
8	O	Oxigen	[He] $2s^2p^4$	$^3P_2$
9	F	Fluor	[He] $2s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
10	Ne	Neon	[He] $2s^2p^1$ = Ne	$^1S_0$
11	Na	Natriu, Sodiu	[Ne] $3s^1$	$^2S_{1/2}$
12	Mg	Magneziu	[Ne] $3s^2$	$^1S_0$
13	Al	Aluminiu	[Ne] $3s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
14	Si	Siliciu	[Ne] $3s^2p^2$	$^3P_0$
15	P	Fosfor	[Ne] $3s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
16	S	Sulf	[Ne] $3s^2p^4$	$^3P_2$
17	Cl	Clor	[Ne] $3s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
18	Ar	Argon	[Ne] $3s^2p^1$ = Ar	$^1S_0$
19	K	Kaliu, Potasiu	[Ar] $4s^1$	$^2S_{1/2}$
20	Ca	Calciu	[Ar] $4s^2$	$^1S_0$
21	Sc	Scandiu	[Ar] $3d^14s^2$	$^2D_{3/2}$
22	Ti	Titan	[Ar] $3d^24s^2$	$^3F_2$
23	V	Vanadiu	[Ar] $3d^34s^3$	$^4F_{3/2}$
24	Cr	Crom	[Ar] $3d^54s^1$	$^7S_3$
25	Mn	Mangan	[Ar] $3d^54s^2$	$^6S_{5/2}$
26	Fe	Fer	[Ar] $3d^64s^2$	$^5D_4$
27	Co	Cobalt	[Ar] $3d^74s^2$	$^4F_{9/2}$
28	Ni	Nichel	[Ar] $3d^84s^2$	$^3F_4$
29	Cu	Cupru	[Ar] $3d^{10}4s^1$	$^2S_{1/2}$
30	Zn	Zinc	[Ar] $3d^{10}4s^2$	$^1S_0$
31	Ga	Galiu	[Ar] $3d^{10}4s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
32	Ge	Germaniu	[Ar] $3d^{10}4s^2p^2$	$^3P_0$
33	As	Arsen	[Ar] $3d^{10}4s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
34	Se	Seleniu	[Ar] $3d^{10}4s^2p^4$	$^3P_2$
35	Br	Brom	[Ar] $3d^{10}4s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
36	Kr	Kripton	[Ar] $3d^{10}4s^2p^6$ = Kr	$^1S_0$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

37	Rb	Rubidiu	[Kr] $5s^1$	$^2S_{1/2}$
38	Sr	Strontiu	[Kr] $5s^2$	$^1S_0$
39	Y	Ytriu	[Kr] $4d^15s^2$	$^2D_{3/2}$
40	Zr	Zirconiu	[Kr] $4d^25s^2$	$^3F_2$
41	Nb	Niobiu	[Kr] $4d^45s^1$	$^6D_{1/2}$
42	Mo	Molibden	[Kr] $4d^55s^1$	$^7S_3$
43	Tc	Tehnetiu	[Kr] $4d^55s^2$	$^6S_{5/2}$
44	Ru	Ruteniu	[Kr] $4d^75s^1$	$^5F_5$
45	Rh	Rodiu	[Kr] $4d^14s^1$	$^4F_{9/2}$
46	Pd	Paladiu	[Kr] $4d^{10}5s^0$	$^1S_0$
47	Ag	Argint	[Kr] $4d^{10}5s^1$	$^2S_{1/2}$
48	Cd	Cadmiu	[Kr] $4d^{10}5s^2$	$^1S_0$
49	In	Indiu	[Kr] $4d^{10}5s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
50	Sn	Staniu	[Kr] $4d^{10}5s^2p^2$	$^3P_0$
51	Sb	Stibiu, Antimoniu	[Kr] $4d^{10}5s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
52	Te	Telur	[Kr] $4d^{10}5s^2p^4$	$^3P_2$
53	I	Iod	[Kr] $4d^{10}5s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
54	Xe	Xenon	[Kr] $4d^{10}5s^2p^6$ = Xe	$^1S_0$
55	Cs	Cesiu	[Xe] $6s^1$	$^2S_{1/2}$
56	Ba	Bariu	[Xe] $6s^2$	$^1S_0$
57	La	Lantan	[Xe] $5d^16s^2$	$^2D_{3/2}$
58	Ce	Ceriu	[Xe] $4f^26s^2$	$^3H_4$
59	Pr	Praseodim	[Xe] $4f^36s^2$	$^4I_{9/2}$
60	Nd	Neodim	[Xe] $4f^46s^2$	$^5I_4$
61	Pm	Prometiu	[Xe] $4f^56s^2$	$^6H_{5/2}$
62	Sm	Samariu	[Xe] $4f^66s^2$	$^7F_0$
63	Eu	Europiu	[Xe] $4f^76s^2$	$^8S_{7/2}$
64	Gd	Gadoliniu	[Xe] $4f^75d^16s^2$	$^9D_2$
65	Tb	Terbiu	[Xe] $4f^96s^2$	$^6H_{15/2}$
66	Dy	Disprosiu	[Xe] $4f^{10}6^2$	$^5I_8$
67	Ho	Holmiu	[Xe] $4f^{11}6s^2$	$^4I_{15/2}$
68	Er	Erbiu	[Xe] $4f^{12}6s^2$	$^3H_6$
69	Tm	Tuliu	[Xe] $4f^{13}6s^2$	$^2S_{7/2}$
70	Yb	Yterbiu	[Xe] $4f^{14}6s^2$	$^1S_0$
71	Lu	Lutetiu	[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	$^2D_{3/2}$
72	Hf	Hafniu	[Xe] $4f^{14}5d^26s^2$	$^3F_2$
73	Ta	Tantal	[Xe] $4f^{14}5d^36s^2$	$^4F_{3/2}$
74	W	Wolfram, Tungsten	[Xe] $4f^{14}5d^46s^2$	$^5D_0$
75	Re	Reniu	[Xe] $4f^{14}5d^56s^2$	$^6S_{5/2}$
76	Os	Osmiu	[Xe] $4f^{14}5d^66s^2$	$^5D_1$
77	Ir	Iridiu	[Xe] $4f^{14}5d^76s^2$	$^4F_{9/2}$
78	Pt	Platin	[Xe] $4f^{14}5d^96s^1$	$^3D_3$
79	Au	Aur	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$	$^2S_{1/2}$
80	Hg	Hidrargir, Mercur	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$	$^1S_0$
81	Tl	Taliu	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
82	Pb	Plumb	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$	$^3P_0$
83	Bi	Bismut	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
84	Po	Poloniu	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^4$	$^3P_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

85	At	Astatiniu	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
86	Rn	Radon	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^6$ = Rn	$^1S_0$
87	Fr	Franciu	[Rn] $7s^1$	$^2S_{1/2}$
88	Ra	Radiu	[Rn] $7s^2$	$^1S_0$
89	Ac	Actiniu	[Rn] $6d^17s^2$	$^2D_{3/2}$
90	Th	Toriu	[Rn] $6d^27s^2$	$^3F_2$
91	Pa	Protactiniu	[Rn] $6d^37s^2$ sau	$^4F_{3/2}$
			[Rn] $5f^26d^17s^2$	$^4K_{11/2}$
92	U	Uraniu	[Rn] $5f^36d^17s^2$	$^5L_6$
93	Np	Neptuniu	[Rn] $5f^46d^17s^2$	$^6L_{11/2}$
94	Pu	Plutoniu	[Rn] $5f^67s^2$	$^7F_0$
95	Am	Americiu	[Rn] $5f^77s^2$	$^8S_{7/2}$
96	Cm	Curiu	[Rn] $5f^76d^17s^2$	$^9D_2$
97	Bk	Berkeliu	[Rn] $5f^76d^17s^2$ sau	$^8H_{17/2}$
			[Rn] $5f^97s^2$	$^6H_{15/2}$
98	Cf	Californiu	[Rn] $5f^{10}7s^2$	$^5I_8$
99	Es	Einsteiniu	[Rn] $5f^{11}7s^2$	$^4I_{15/2}$
100	Fm	Fermiu	[Rn] $5f^{12}7s^2$	$^3H_6$
101	Md	Mendeleviu	[Rn] $5f^{13}7s^2$	$^2F_{7/2}$
102	No	Nobeliu	[Rn] $5f^{14}7s^2$	$^1S_0$
103	Lr	Lawrenciu	[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$	$^2D_{3/2}$
104	Ku, Rf	Kurceatoviu, Rutherfordiu	[Rn] $5f^{14}6d^27s^2$	$^3F_2$
105	Hn	Hahniu, Bohriu	[Rn] $5f^{14}6d^37s^2$	$^4F_{3/2}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Potentialele de ionizare ale elementelor, E_i (eV)

Nr.atomic Z	Simbol	E_i		Nr.atomic Z	Simbol	E_i	
		I	II			I	II
1	H	13,595	-	47	Ag	7,574	21,48
2	He	24,580	54,40	48	Cd	8,991	16,904
3	Li	5,390	75,619	49	In	5,785	18,828
4	Be	9,320	18,206	50	Sn	7,332	14,63
5	B	8,296	25,149	51	Sb	8,639	19
6	C	11,284	24,376	52	Te	9,01	21,5
7	N	14,54	29,605	53	I	10,44	19,0
8	O	13,614	35,146	54	Xe	12,127	21,21
9	F	17,418	34,08	55	Cs	3,893	23,1
10	Ne	21,559	41,07	56	Ba	5,210	10,001
11	Na	5,138	47,29	57	La	5,61	11,43
12	Mg	7,644	15,03	58	Ce	(6,91)	14,8
13	Al	5,984	18,82	59	Pr	(5,76)	-
14	Si	8,149	16,34	60	Nd	6,3	-
15	P	10,55	19,65	61	Pm	-	-
16	S	10,357	23,4	62	Sm	5,6	11,2
17	Cl	13,01	23,80	63	Eu	5,67	11,24
18	Ar	15,755	27,62	64	Gd	6,16	12
19	K	4,339	31,81	65	Tb	(6,74)	-
20	Ca	6,111	11,87	66	Dy	(6,82)	-
21	Sc	6,56	12,80	67	Ho	-	-
22	Ti	6,83	13,57	68	Er	-	-
23	Y	6,74	14,65	69	Tm	-	-
24	Cr	6,764	16,49	70	Yb	6,22	12,10
25	Mn	7,432	15,64	71	Lu	6,15	14,7
26	Fe	7,90	16,81	72	Hf	5,5	14,9
27	Co	7,86	17,05	73	Ta	7,7	-
28	Ni	7,633	18,15	74	W	7,98	-
29	Cu	7,724	20,29	75	Re	7,87	13,17
30	Zn	9,391	17,96	76	Os	8,7	-
31	Ga	6,00	20,51	77	Ir	9,2	-
32	Ge	7,88	15,93	78	Pt	9,0	18,56
33	As	9,81	20,2	79	Au	9,22	20,5
34	Se	9,75	21,5	80	Hg	10,434	18,751
35	Br	11,84	21,6	81	Tl	6,106	20,42
36	Kr	13,996	24,56	82	Pb	7,415	15,028
37	Rb	4,176	27,5	83	Bi	7,287	19,3
38	Sr	5,692	11,027	84	Po	8,43	-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

39	Y	6,377	12,233	85	At	-	-
40	Zr	6,835	12,916	86	Rn	10,745	20,02
41	Nb	6,881	13,895	87	Fr	-	-
42	Mo	7,131	15,72	88	Ra	5,277	10,14
43	Tc	7,23	14,87	89	Ac	-	-
44	Ru	7,365	16,597	90	Th	-	-
45	Rh	7,461	15,92	91	Pa	-	-
46	Pd	8,33	19,42	92	U	4	-

3. Afinitatile pentru electron ale elementelor (A in eV)

Simbol	Z	Configuratia electronica a atomului	A (eV)	Configuratia electronica a ionului
H	1	1s	-0,747	[He]
F	9	[He] s^2p^5	-3,45	[Ne]
Cl	17	[Xe] $3s^2p^5$	-3,61	[Ar]
Br	35	[Ar] $3d^{10}4s^2p^5$	-3,36	[Kr]
I	53	[Kr] $4d^{10}5s^2p^5$	-3,06	[Xe]
O	8	[He] $2s^2p^4$	-1,47	[He] $2s^2p^5$ = (F)
O	8	[He] $2s^2p^4$	(+7,38)	[Ne]
S	16	[Ne] $3s^2p^4$	-2,07	[Ne] $3s^2p^5$ = (Cl)
Se	34	[Ar] $3d^{10}4s^2p^4$	(-1,7)	[Ar] $3d^{10}4s^2p^5$ = (Br)
Te	52	[Kr] $4d^{10}5s^2p^4$	(-2,2)	[Kr] $4d^{10}5s^2p^5$ = (I)
N	7	[He] $2s^2p^3$	(+0,1)	[He] $2s^2p^4$ = (O)
P	15	[Ne] $3s^2p^3$	(-0,7)	[Ne] $3s^2p^4$ = (S)
As	33	[Ar] $3d^{10}4s^2p^3$	(-0,6)	[Ar] $3d^{10}4s^2p^4$ = (Br)
C	6	[He] $2s^2p^2$	-1,25	[He] $2s^2p^3$ = (N)
Si	14	[Ne] $3s^2p^2$	(-1,63)	[Ne] $3s^2p^3$ = (P)
Ge	32	[Ar] $3d^{10}4s^2p^2$	(-1,2)	[Ar] $3d^{10}4s^2p^3$ = (As)
B	5	[He] $2s^2p^1$	(-0,2)	[He] $2s^2p^2$ = (C)
Al	13	[Ne] $3s^2p^1$	(-0,6)	[Ne] $3s^2p^2$ = (Si)
Ga	31	[Ar] $3d^{10}4s^2p^1$	(-0,18)	[Ar] $3d^{10}4s^2p^2$ = (Ge)
Be	4	[He] $2s^2$	+0,6	[He] $2s^2p^1$ = (B)
Mg	12	[Ne] $3s^2$	+0,3	[Ne] $3s^2p^1$ = (Al)
Li	3	[He] $2s^1$	(-0,54)	[He] $2s^2$
Na	11	[Ne] $3s^1$	(+1,21)	[Ne] $3s^2$
K	19	[Ar] $4s^1$	(+0,69)	[Ar] $4s^2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. Valorile constantei lui Madelung

Tipul de structura	Formula	Constanta lui Madelung
NaCl	M^+X^-	1,74756
CsCl	M^+X^-	1,76267
ZnS (sfalerit)	M^+X^-	1,63806
ZnS (wurtzit)	M^+X^-	1,64132
CaF_2	$M^{2+}X_2^-$	5,03878
Cu_2O (cuprit)	$M^{2+}X_2^{2-}$	4,11552
TiO_2 (rutil)	$M^{2+}X_2^-$	4,816
Al_2O_3 (corindon)	$M_2^{3+}X_3^{2-}$	25,0312

5. Valorile coeficientului fortelor repulsive din retelele ionice, n

Tipul de ion	Exemple	n
He	Li^+	5
Ne	F^-, Na^+	7
Ar	Cl^-, K^+, (Cu^+)	9
Kr	Br^-, Rb^-, (Ag^+)	10
Xe	I^-, Cs^+, (Au^+)	12

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. Coeficientii de electronegativitate (χ_E) ai elementelor

E	Pauling	Mulikan	Alfred si Rochow	E	Pauling	Mulikan	Alfred si Rochow
H	2,1	-	2,20	Ag	1,90	1,36	1,42
Li	1,0	0,94	0,97	Cd	1,70	1,40	1,46
Be	1,50	1,46	1,47	In	1,70	1,80	1,49
B	2,0	2,01	2,01	Sn	1,80	1,90	1,72
C	2,50	2,63	2,50	Sb	1,90	1,65	1,82
N	3,0	2,33	3,07	Te	2,1	2,30	2,01
O	3,50	3,17	3,50	I	2,50	2,56	2,21
F	4,0	3,91	4,10	Cs	0,7	-	0,87
Na	0,90	0,93	1,01	Ba	0,90	-	0,97
Mg	1,2	1,32	1,23	La	1,10	-	1,08
Al	1,5	1,81	1,47	Ce	-	-	0
Si	1,8	2,44	1,74	Pr	-	-	1,07
P	2,1	1,81	2,06	Nd	-	-	1,07
S	2,5	2,41	2,44	Pm	-	-	1,07
Cl	3,0	3,0	2,83	Sm	-	-	1,07
K	0,80	0,80	0,91	Eu	-	-	1,01
Ca	1,00	-	1,04	Gd	-	-	1,11
Sc	1,30	-	1,20	Tb	-	-	1,10
Ti	1,50	-	1,32	Dy	-	-	1,10
V	1,60	-	1,45	Ho	-	-	1,10
Cr	1,60	-	1,56	Er	-	-	1,11
Mn	1,50	-	1,50	Tm	-	-	1,11
Fe	1,80	-	1,64	Yb	-	-	1,06
Co	1,80	-	1,70	Lu	-	-	1,14
Ni	1,80	-	1,75	Hf	1,3	-	1,23
Cu	1,90	1,36	1,75	Ta	1,50	-	1,33
Zn	1,60	1,49	1,66	W	1,7	-	1,40
Ga	1,60	1,95	1,82	Re	1,90	-	1,46
Ge	1,80	1,90	2,02	Os	2,2	-	1,52
As	2,00	1,75	2,20	Ir	2,20	-	1,55
Se	2,40	2,23	2,48	Pt	2,20	-	1,44
Br	2,80	2,76	2,74	Au	2,40	-	1,42
Rb	0,80	-	0,89	Hg	1,89	-	1,44
Sr	1,0	-	0,99	Tl	1,80	-	1,44
Y	1,30	-	1,11	Pb	1,80	-	1,55
Zr	1,4	-	1,22	Bi	1,90	-	1,67
Nb	1,50	-	1,23	Po	2,0	-	1,76
Mo	1,80	-	1,30	At	2,2	-	1,95
Tc	1,90	-	1,36	Fr	0,70	-	0,86
Ru	2,20	-	1,42	Ra	0,90	-	0,97
Rh	2,20	-	1,45				
Pd	2,20	-	1,35				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7. Procentul de caracter ionic al unei singure legaturi (σ) din diferenta de electronegativitate a elementelor

ΔX	%	ΔX	%	ΔX	%	ΔX	%
0,1	0,5	0,9	19	1,7	51	2,5	79
0,2	1	1,0	22	1,8	55	2,6	82
0,3	2	1,1	26	1,9	59	2,7	84
0,4	4	1,2	30	2,0	63	2,8	86
0,5	6	1,3	34	2,1	67	2,9	88
0,6	9	1,4	39	2,2	70	3,0	89
0,7	12	1,5	43	2,3	74	3,1	91
0,8	15	1,6	47	2,4	76	3,2	92

8. Momentele magnetice ale elementelor 3d (in μ_o) in functie de electronii neimperecheati

Electr. d	Electr. neimperecheati	Termen fybdam.	μ calculat (in μ_o)		experimental (in μ_o)		Exemple
			din contributia spinului (1-116) (μ_S)	din contributia momentului global (μ_J)	limite	valoarea medie sau limita inferioara	
1	1	$^2D_{3/2}$	1,73	2,82	1,8-2,2	1,8	Sc^{2+}, V^{4+}
2	2	$^3F_2$	2,83	4,90	2,8-4,0	2,8	Ti^{2+}, V^{3+}
3	3	$^4F_{1/2}$	3,83	5,20	3,68-4,00	3,84	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}
4	4	^5D_o	4,90	5,48	4,80-5,06	4,93	Cr^{2+}, Mn^{3+}
5	5	^6S	5,92	5,92	3,2-6,0	5,9	Mn^{2+}, Fe^{3+}
6	4	$^5D_4$	4,90	5,48	5,0-5,5	5,6	Fe^{2+},, Co^{3+}
7	3	$^4F_{9/2}$	3,87	5,20	3,4-5,2	4,3	Co^{2+},, Ni^{3+}
8	2	$^3F_4$	2,83	4,47	2,8-4,0	2,8	Ni^{2+}, Au^{3+}
9	1	$^2D_{1/2}$	1,73	3,00	1,8-2,2	1,8	Cu^{2+}
10	0	^2S_o	0	0	0	0	Zn^{2+}, Cu^+, Ag^+

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9. Potentiale de reducere in conditii standard

Reactie	ε^o (V)
$Li^+ + e^- = Li$	-3,045
$K^+ + e^- = K$	-2,925
$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2,90
$Sr^{2+} + 2e^- = Sr$	-2,89
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,87
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,37
$1/2H_2 + e^- = H^-$	-2,25
$Be^{2+} + 2e^- = Be$	-1,85
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,18
$V^{2+} + 2e^- = V$	-1,18
$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^- = Ti + H_2O$	-0,89
$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^- = B + 3H_2O$	-0,87
$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Si + 2H_2O$	-0,86
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$	-0,829
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0,74
$H_3PO_2 + H^+ + e^- = P + 2H_2O$	-0,51
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_2 + H_2O$	-0,50
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,41
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,403
$2H_2O(l) + 2e^- = H_2(g) + 2HO^-(aq)$	-0,400
$PbI_2 + 2e^- = Pb + 2I^-$	-0,365
$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	-0,356
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,277
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
$CuI + e^- = Cu + I^-$	-0,185
$AgI + e^- = Ag + I^-$	-0,151
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
$P + 3H^+ + 3e^- = PH_3(g)$	0,06
$AgBr + e^- = Ag + Br^-$	0,095
$CuCl + e^- = Cu + Cl^-$	0,137
$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0,141
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0,15
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,153
$HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	0,222
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,337
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 3H_2O$	0,45
$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,535
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	0,536
$Cu^{2+} + Cl^- + e^- = CuCl$	0,538
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,564
$Cu^{2+} + Br^- + e^- = CuBr$	0,640
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,682
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,771
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0,789
$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,85
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$	0,86
$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	0,92
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	0,96
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	1,00
$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-$	1,065
$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- = 2HNO_2$	1,07
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$	1,19
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2I_2 + 3H_2O$	1,195
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HClO_2 + H_2O$	1,21
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,229
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,3595
$HIO + H^+ + e^- = 1/2I_2 + H_2O$	1,45
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,50
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2Br_2 + H_2O$	1,52
$HBrO + H^+ + e^- = 1/2Br_2 + H_2O$	1,59
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- = IO_3^- + 3H_2O$	1,60
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	1,61
$HClO + H^+ + e^- = 1/2Cl_2 + H_2O$	1,63
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- = HClO + H_2O$	1,64
$Au^+ + e^- = Au$	1,68
$NiO_2 + 4H^+ + 2e^- = Ni^{2+} + 2H_2O$	1,68
$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	1,685
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,77
$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1,82
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,87
$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF(aq)$	3,06

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. C.D.Nenitescu - Chimie generala, EDP, Bucuresti, 1985
2. D.Negoiu - Tratat de chimie anorganica, vol.I, Ed.Tehnica, Bucuresti, 1972
3. A.Batca - Chimie anorganica moderna in intrebari si raspunsuri, Ed.Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti, 1981
4. R.Chang - Chemistry, Random House, New York, 1984
5. S.S.Zumdahl - Chemistry, D.C.Health and Company, Toronto, Massachusetts, 1989
6. J.W.Moore, W.G.Davies, R.W.Collins - Chemistry, McGraw-Hill Book Company, Michigan, 1978

VERIFICAT
2007

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub cda 579/1999
la Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

VERIFICAT
2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-575-354-5

Lei 17400

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro